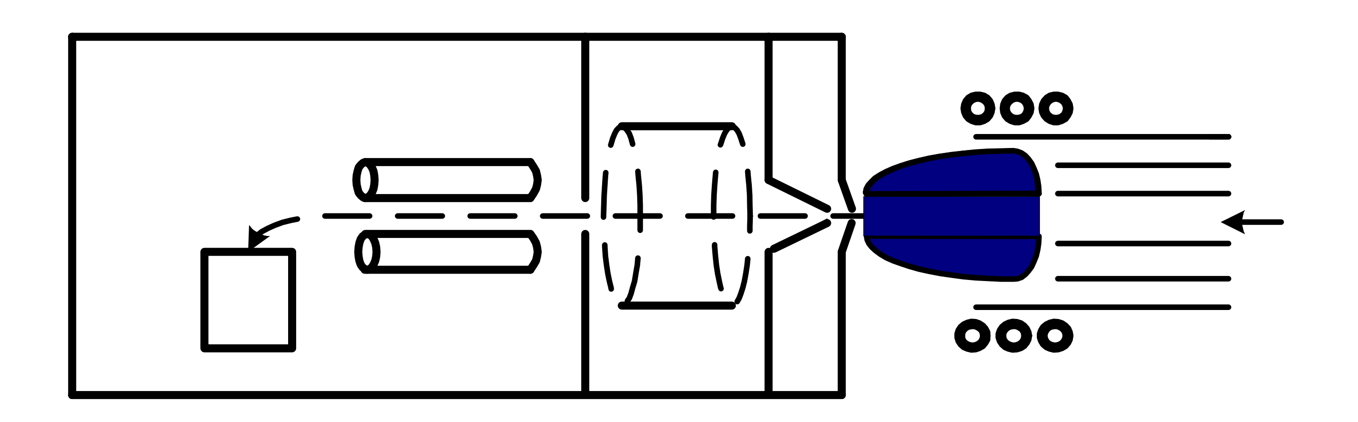
А.А. Пупышев Б.А. Сермягин

ДИСКРИМИНАЦИЯ ИОНОВ ПО МАССЕ ПРИ ИЗОТОПНОМ АНАЛИЗЕ МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ



Федеральное агентство по образованию

ГОУ ВПО «Уральский государственный технический университет – УПИ»

А.А. Пупышев, Б.А. Сермягин

ДИСКРИМИНАЦИЯ ИОНОВ ПО МАССЕ ПРИ ИЗОТОПНОМ АНАЛИЗЕ МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

Екатеринбург

2006

УДК 543.51
ББК 24.46
П 88

Р е ц е н з е н т: зав. лабораторией ФХМА Института геологии и геохимии УрО РАН чл.-кор. РАН С.Л.Вотяков

А в т о р ы: А.А. Пупышев, Б.А. Сермягин

П 88 Дискриминация ионов по массе при изотопном анализе методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой / А.А. Пупышев, Б.А. Сермягин. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2006. 133 с.

ISBN 5-321-00785-3

В монографии изложены основные физические причины, проявление, математические модели и способы учета дискриминации ионов по массе при проведении изотопного анализа методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Приведено большое количество библиографических источников, иллюстрирующих рассматриваемые вопросы.

Книга предназначена для инженерно-технических и научных работников, занимающихся изотопным анализом методом масс-спектрометрии, а также студентов, аспирантов и преподавателей химических и физических специальностей высших учебных заведений.

Библиогр.: 362 назв. Рис. 9. Табл. 4. Прил. 1.

УДК 543.51
ББК 24.46

ISBN 5-321-00785-3

ВВЕДЕНИЕ

Напряженная работа исследователей, практических аналитиков и фирм, производящих соответствующие приборы, превратили масс-спектрометрию с индуктивно связанной плазмой (inductively coupled plasma mass spectrometry – ICP-MS), всего лишь за двадцать пять лет с момента возникновения, в один из наиболее применяемых и очень хорошо технически оснащенных методов анализа химического состава вещества. В аналитической химии ICP-MS заняла место чрезвычайно быстрого, эффективного и высокочувствительного метода количественного одновременного определения многих элементов в очень большом диапазоне концентраций. Этот метод предназначен для анализа жидких, твердых и газообразных проб с обширнейшим спектром применений: экология; медицина; биология; геология и геохимия; криминалистика; фармацевтическая, пищевая, полупроводниковая, металлургическая, химическая, ядерная промышленность и др. Во многих практических случаях многоэлементного анализа масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой существенно потеснила или даже полностью заменила традиционно применяемые для этого методы атомной спектрометрии [1- 4].

Одновременно, с начального момента своего появления, метод масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой начал решать одну из важнейших аналитических задач - измерение с высокой точностью соотношений концентраций изотопов различных элементов в разнообразных объектах анализа. В профессиональной среде масс-спектрометристов данная задача называется измерением изотопных отношений (IR MS – isotope ratios mass spectrometry) [5]. Применение метода ICP-MS для измерений изотопных отношений стало возможным благодаря достаточно хорошей стабильности ионного источника (индуктивно связанная плазма) и высокой эффективности ионизации атомов элементов в нем, удовлетворительной разрешающей способности масс-анализаторов в изотопном диапазоне масс, а также широкому динамическому диапазону, быстродействию и точности электронной аппаратуры, регистрирующей ионные токи [6 - 16].

Однако при проведении любых измерений изотопных отношений методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой аналитики сталкиваются с серьезнейшей проблемой: дискриминацией ионов изотопов по массе. Данный эффект, без его учета и корректировки, не позволяет получить результаты анализа, точность которых удовлетворяла бы потребностям практики.

В предлагаемой работе для рассматриваемого эффекта дискриминации ионов изотопов по массе на основании большого литературного обзора последовательно изложены:

- наблюдаемые проявления эффекта при измерении изотопных отношений;
- основные физические причины, обуславливающие эффект;
- математические модели, описывающие проявление эффекта;
- способы учета дискриминации ионов по массе при проведении изотопного анализа методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой.

Обращено особое внимание на проведение точного изотопного анализа изотопно-обогащенной продукции. Данное направление применения метода пока практически не рассматривается производителями масс-спектрометров с индуктивно связанной плазмой и исследователями. Даны рекомендации по проведению измерения точных изотопных отношений методом ICP-MS.

Авторы выражают глубокую благодарность ведущему специалисту по методу масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой фирмы SchelTec AG (авторизированный дистрибьютер PerkinElmer LAS в странах СНГ) Тимофееву П.В. за помощь при издании книги.

Глава 1

ИЗОТОПНЫЙ АНАЛИЗ МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

Основные области использования масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой в изотопном анализе приведены на рис. 1.1. Измерения изотопных отношений являются важными во множестве различных областей применения: при определении содержания стабильных изотопов и долгоживущих радионуклидов для изучения вариаций изотопов в природе и в геохронологических исследованиях [17 - 23]; при контроле качества ядерного топлива и мониторинге радиоактивных и других загрязнений в окружающей среде [24 - 46]; при выявлении фальсификации продуктов и контроле их качества [47 - 52] и др.

Кроме того, измерение изотопных отношений очень важно в биологических и медицинских исследованиях с применением добавок (меток) обогащенных стабильных или нестабильных (но относительно долгоживущих) изотопов [53 - 58], при исследовании метаболизма и изучении химических реакций, а также при использовании метода изотопного разбавления для определения содержания элементов в различных пробах (isotope dilution technique – ID). Последний метод является приоритетным при определении концентраций элементов на следовых и ультраследовых уровнях с высокой точностью, недостижимой другими методами количественного элементного анализа. Метод изотопного разбавления в литературе иногда называют как способ изотопной метки или способ трассеров [4, 30, 47, 59 - 66].

В последнее время метод масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой все активнее вторгается в относительно новую для него область – определение изотопного состава обогащенных стабильных изотопов, которая включает в себя технологический контроль процесса разделения изотопов и сертификацию изотопно-обогащенной продукции [67 - 76].

Мировая промышленность производит в настоящее время обогащенные стабильные изотопы свыше 50 элементов [77 - 81], необходимые для медицины, фармацевтики, биологии, ядерной физики, атомной энергетики, материаловедения, микроэлектроники, лазерной техники, метрологии, аналитической химии и др. [70 - 72, 82 - 85]. Качество обогащенных стабильных изотопов и последующих их преобразований (различные короткоживущие изотопы, мишени и т.п.) критическим образом зависит от их изотопной чистоты, т.е. содержания основного нуклида или предельно малого содержания какого-либо другого изотопа данного элемента.



Рис. 1.1. Основные области применения метода масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS) для изотопного анализа

При определении содержания основного нуклида в изотопно-обогащенных чистых веществах необходима очень высокая правильность анализа - на уровне или лучше сотых долей процента (атомных или массовых) [70 - 72]. Это продиктовано не только необходимой изотопной чистотой, но и высокой стоимостью каждой доли процента обогащения. Например, по нашим оценкам, стоимость 0.1 атомных процентов обогащения кадмия по ^{106}Cd (это относительно недорогой изотоп) составляет 0.18 доллара за 1 мг металла. Стоимость некоторых высокообогащенных изотопов доходит до 1000 долларов за 1 мг, что предъявляет очень строгие требования к метрологическим

характеристикам методов контроля их химического и изотопного состава.

Однако необходимо отметить, что такая область приложения метода масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой, как измерение изотопного состава стабильных высокообогащенных изотопов, пока недостаточно, по нашему мнению, изучена исследователями и фирмами, разрабатывающими и выпускающими приборы ICP-MS. Тем не менее, это аналитическое направление имеет большое практическое значение и представляет определенный исследовательский интерес как по диапазонам измеряемых изотопных концентраций, существенно отличающихся от природных изотопных распространенностей, так и способам получения качественных аналитических данных.

Метод изотопной масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (IR-ICP-MS), позволяя при определенном приборном оснащении и хорошо отработанных методических приемах выполнять правильный и воспроизводимый изотопный анализ, в последние годы заметно потеснил в этой аналитической области метод масс-спектрометрии с термической ионизацией (TIMS – thermal ionization mass spectrometry). Буквально до конца XX века метод TIMS считался общепринятым и стандартным для высокоточного изотопного анализа. Например, большинство рекомендаций IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry – Международный союз по чистой и прикладной химии – ИЮПАК) по точным значениям атомных весов элементов [86] основаны на измерении их естественной изотопной распространенности методом TIMS. Этот метод имеет значительно более длительную историю, чем метод ICP-MS, огромную библиографию (см., например, раздел TIMS в обзоре [2]) и основан на испарении изучаемого элемента из матрицы конденсированного образца и термической ионизации его атомов для получения высокостабильного ионного пучка.

Тенденцию практически взрывного роста роли метода масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой в изотопном анализе можно проследить по очень быстрому росту числа публикаций, посвященных этому направлению аналитической химии. Для этого используют приборы различного типа - квадрупольные (quadrupole - ICP-Q-MS), времяпролетные (time-of-flight - ICP-TOF-MS), магнитосекторные (sector field – ICP-SF-MS), а также приборы высокого разрешения (high resolution – ICP-HR-MS) с двойной фокусировкой в секторных магнитных и электрических полях (double-focusing – ICP-DF-MS) с одноколлекторной (single-collector - ICP-DF-MS-SC) и, особенно, многоколлекторной (multi-collectors – ICP-DF-MS-MC) системой регистрации ионных токов (рис. 1.2). Изотопный анализ, при этом, выполняется с использованием приборов различных фирм-производителей и даже приборов лабораторного изготовления.

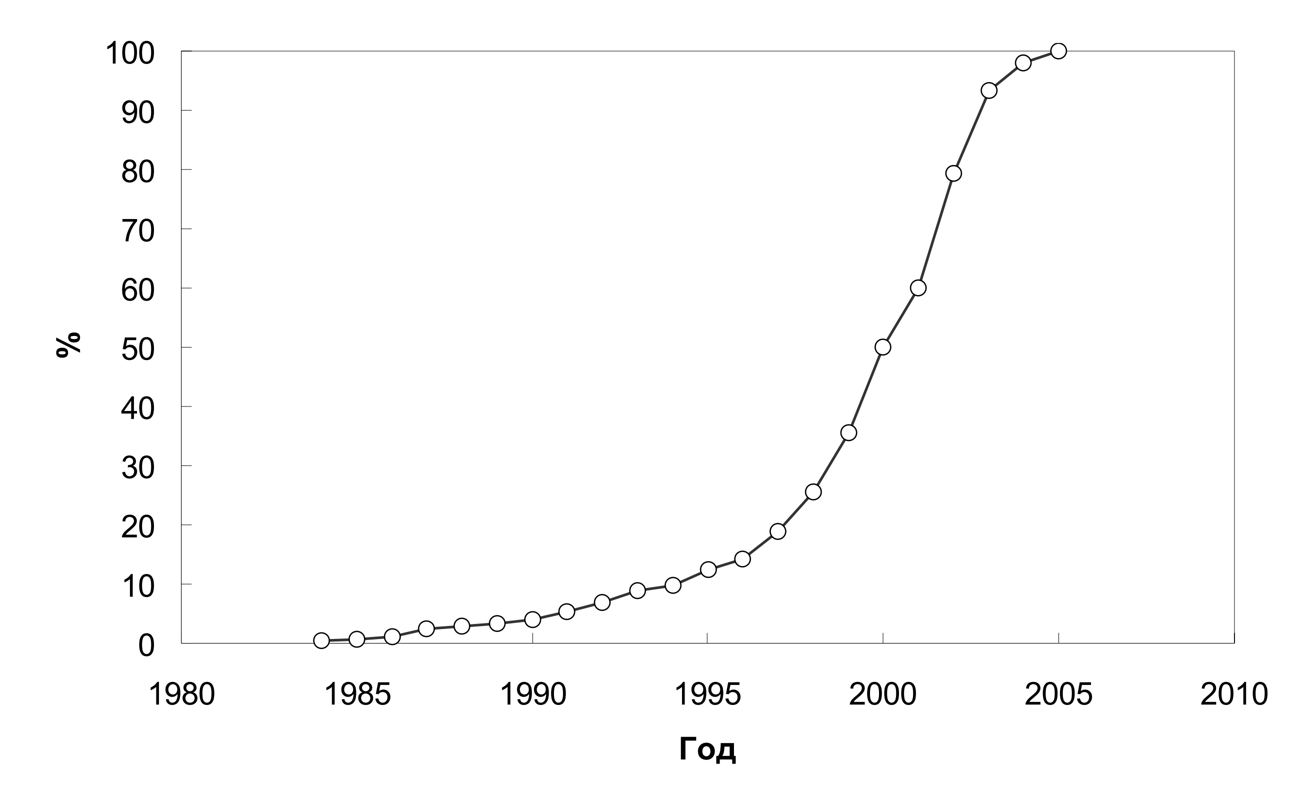


Рис. 1.2. Изменение суммарного числа публикаций (%), посвященных изотопному анализу методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой, в зависимости от года опубликования работы (график подготовлен по данным Приложения)

График на рис. 1.2 получен на основе собранной нами сводки доступных опубликованных данных (Приложение) по проведению изотопного анализа методом ICP-MS различных элементов Периодической таблицы. Данные в Приложении приведены с указанием рассматриваемых изотопных отношений, используемых типов приборов и концентраций изучаемых элементов в растворе, применяемых способов корректировки эффекта дискриминации ионов изотопов по массе и погрешности определений. К содержанию данного Приложения мы неоднократно будем обращаться в ходе этого изложения. Кажущееся замедление темпа роста публикаций по проведению изотопного анализа методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой в 2004-2005 гг. (рис. 1.2) обусловлено недостаточно полным сбором информации с датой опубликования, совпадающей со временем подготовки данного обзора.

В публикациях по измерению изотопных отношений методом ICP-MS, которые выполнены, за очень редким исключением, только зарубежными авторами, обычно используют следующие специфические метрологические показатели анализа, выработанные и общепринятые на основе огромного опыта предыдущей изотопной масс-спектрометрии.

1. Внутренняя воспроизводимость (internal precision) или кратковременная повторяемость (short-term reproducibility) - степень совпадения результатов измерения изотопного отношения в одном и том же образце в пределах одной серии измерений (analytical session, on run), выполняемой, как правило, в течение одного дня. Этот метрологический показатель наиболее близко соответствует такому обычно применяемому в аналитической практике показателю, как сходимость (правила IUPAC - [87]), и усиленно внедряемому сейчас отечественными метрологами показателю - повторяемость анализа (ГОСТ Р ИСО 5725-1 [88]).

Согласно [88] повторяемость анализа – это прецизионность анализа в условиях, при которых результаты единичного анализа получают по одной и той же методике, на одних и тех же пробах в одинаковых условиях и практически одновременно (результаты параллельных определений). Согласно [87] сходимость (repeatability) - это степень согласованности независимых результатов, полученных при помощи одного и того же метода или идентичного анализируемого материала в одинаковых условиях (один и тот же исполнитель, тот же прибор, та же лаборатория и незначительные интервалы времени между измерениями). Мерой сходимости является относительное стандартное отклонение (О.С.О., R.S.D. – relative standard deviation) результатов измерений, %:

$$s_r = s \cdot 100 / \underline{x}, \qquad (1.1)$$

где s – абсолютное стандартное отклонение, $\underline{x}$ – среднее значение из выборки.

2. Внешняя воспроизводимость (external precision) или долговременная повторяемость (long-term reproducibility) – степень близости результатов измерения изотопного отношения в одном и том же образце по стандартной методике в течение достаточно длительного периода времени (одного-двух месяцев). Внешняя воспроизводимость близко соответствует такому общепринятому в аналитической практике показателю, как повторяемость [87], и внедряемому сейчас метрологами показателю - внутрилабораторная прецизионность анализа [88]. Согласно правилам IUPAC повторяемость (reproducibility) – это степень согласованности независимых результатов, полученных при помощи одного и того же метода или идентичного анализируемого материала, но при разных условиях (разные исполнители, разные приборы, разные лаборатории и/или спустя различные интервалы времени) [87]. Внутрилабораторная прецизионность анализа - это прецизионность анализа в условиях, при которых результаты анализа получают по одной и той же методике, на одних и тех же пробах при вариации различных факторов (время, аналитики, реактивы и т.п.), формирующих рассеяние

результатов в конкретной лаборатории [88]. Мерой повторяемости является также относительное стандартное отклонение результатов измерений (О.С.О., R.S.D.).

3. Правильность – степень близости между измеренным (нижний индекс - measured) значением изотопного отношения элемента R_{measured} (среднее значение для достаточно длительной серии измерений) и его ”истинным” (true) значением R_{true} в одном и том же образце. Как правило, эти измерения выполняют на сертифицированном стандартном образце изотопного состава (isotope standard reference material - ISRM) или, при его отсутствии, на образце, принятом за опорный (реперный). Данный показатель прямо соответствует показателям правильности (accuracy) в [87] и [88].

Наиболее часто правильность определения изотопных отношений оценивают относительной погрешностью (relative error) анализа

$$e_{\text{r}} = |(R_{\text{measured}} - R_{\text{true}})| \,/\, R_{\text{true}}\,, \qquad (1.2)$$

которую измеряют в процентах ($e_{\text{r}} \cdot 100$ %) или долях: млн$^{-1}$ (ppm) или млрд$^{-1}$ (ppb).

Необходимо заметить, что здесь и далее по тексту мы используем:

- **метрологические показатели, рекомендованные для публикаций правилами IUPAC** [87] **и поддержанные Научным советом РАН по аналитической химии** [89];
- **величину *R* для обозначения отношений концентраций изотопов в образце (изотопного отношения) и α – для отношений их ионных сигналов;**
- **обозначение M для произвольного элемента, ^{A}M – его изотопа с массовым числом *A* и ^{A}*M* (курсив для M) – для концентрации этого изотопа;**
- **краткое представление системы масс-спектрометра с индуктивно связанной плазмой в виде последовательности сокращенных обозначений его основных блоков, прямо соответствующих очередности расположения блоков в реальном приборе. Например, прибор типа LA-ICP-HexCC-SF-MS-MC включает в себя:**

  лазерную абляцию пробы (LA);

  ввод ее компонентов в индуктивно связанную плазму (ICP);

  пропускание отобранного из плазмы ионного потока через гексагональную ячейку столкновений (HexCC);

  разделение ионов по соотношению массы к заряду в масс-анализаторе с секторным магнитным полем (SF-MS);

детектирование ионного тока в многоколлекторном приемнике (МС).

При высокоточных исследованиях вариаций изотопного состава в природных образцах масс-спектрометристы часто оценивают отклонение изотопного отношения в реальной измеряемой пробе (нижний индекс - sample) относительно точно известного изотопного отношения в стандарте (standard) с использованием шкал δ или ε, например [90]:
δ - отклонение от стандарта (истинного соотношения - true) в тысячных долях (pro mille; обозначение шкалы - **‰**) для изотопа ^{A}M элемента M с массовым числом *A*:

$$\delta^{A}\mathrm{M} = |(R_{measured} / R_{true}) - 1| \cdot 1000 = |(R_{sample} / R_{standard}) - 1| \cdot 1000 \qquad (1.3)$$

(например,

$$\delta^{11}\mathrm{B} = \{[(^{11}B / ^{10}B)_{sample} / (^{11}B / ^{10}B)_{standard}] - 1\} \cdot 1000 \text{ ‰});$$

ε - отклонение от стандарта в десятитысячных долях (per ten thousand; обозначение шкалы - **°/ₒₒₒ**):

$$\varepsilon^{A}\mathrm{M} = |(R_{measured} / R_{true}) - 1| \cdot 10000 = |(R_{sample} / R_{standard}) - 1| \cdot 10000 \qquad (1.4)$$

(например,

$$\varepsilon^{11}\mathrm{B} = \{[(^{11}B / ^{10}B)_{sample} / (^{11}B / ^{10}B)_{standard}] - 1\} \cdot 10000 \ ^{o}/_{ooo}).$$

В некоторых экспериментальных работах по изотопному анализу в качестве мер сходимости и повторяемости измерений используют стандартные отклонения для δ или ε – величины S_{δ} и S_{ε}, выраженные в единицах **‰** или **°/ₒₒₒ ,** соответственно.

Большинство коммерческих масс-спектрометров с индуктивно связанной плазмой являются квадрупольными приборами (ICP-Q-MS). Приборы этого типа позволяют выполнять измерения изотопных отношений со сходимостью измерений в пределах s_r = 0.1 - 0.5 % [21, 53, 54, 91] (например, s_r = 0.1 - 0.2 % для водных стандартных растворов с достаточно высокими концентрациями аналита и даже 1.0 % - для реальных образцов [92]).

Столь высокие значения s_r для сходимости измерений изотопных отношений обусловлены, в первую очередь, последовательным способом измерения ионных токов различных изотопов и неплоской формой вершины массового пика (масс-пика), выделяемого выходной щелью масс-анализатора. Сравнение сходимости так называемых статических (выполненных на многоколлекторных приборах с постоянной регистрацией сигналов от измеряемых массовых пиков) и динамических измерений (выполненных на одноколлекторных приборах

с переключением между массовыми пиками) показало тройное ухудшение О.С.О. при измерении в динамическом режиме [93].

Это, наряду с рядом других проблем, делает довольно спорной возможность использования квадрупольных масс-спектрометров с индуктивно связанной плазмой для прецизионного изотопного анализа. Тем не менее, исключительная надежность и мобильность приборов этого типа позволяет достаточно эффективно использовать их для решения очень широкого круга задач изотопного анализа [53, 92].

Приборы с секторным магнитным полем ICP-SF-MS, обеспечивая плоскую вершину массовых пиков и, соответственно, возможность более точного измерения интенсивности ионного тока, позволяют определять изотопные отношения с несколько меньшей погрешностью, даже при последовательной регистрации интенсивностей этих пиков: например, погрешность сходимости 10 измерений одного образца составляет s_r = 0.04 % [92]. Это расширяет область использования метода ICP-MS для определения изотопных отношений. Однако, и в случае приборов ICP-SF-MS, результаты измерений, полученные с такими достаточно высокими значениями О.С.О., все-таки практически не могут конкурировать с данными, полученными с применением общепринятой для высокоточного определения изотопных отношений техники TIMS.

Влияние нестабильности ионного источника с индуктивно связанной плазмой, ухудшающей сходимость и повторяемость изотопных измерений на одноколлекторных приборах (один приемник ионов, single collector) ICP-MS-SC, которые измеряют ионный ток различных изотопов только последовательно, может быть в значительной степени уменьшено при одновременном измерении сигналов нескольких изотопов (соответствующее число приемников ионов), интересующих аналитика. Появление многоколлекторных приборов (multi collectors) с двойной фокусировкой (ICP-DF-MS-MC) дало возможность существенно улучшить сходимость измерений изотопных отношений до величины s_r = 0.0005 - 0.002 %, что сопоставимо в случае многих элементов с самыми лучшими значениями, сообщенными для метода TIMS [94 - 102]. В настоящее время это позволило аналитикам с использованием уже достаточно широкого промышленного инструментария ICP-MS-MC перейти к массовому высокоточному измерению изотопных отношений.

Можно отметить следующие основные достоинства метода ICP-MS для проведения изотопного анализа, в сравнении с TIMS и другими масс-спектрометрическими методами:

- возможность быстрого прямого ввода пробы при атмосферном давлении, что резко увеличивает производительность операций при смене образцов и выполнении измерений (основное достоинство метода ICP-MS);

- возможность определения изотопов практически всех элементов, так как индуктивно связанная плазма позволяет с высокой эффективностью ионизировать любой элемент Периодической таблицы. Метод TIMS является малоэффективным для элементов, имеющих высокий первый потенциал ионизации атомов или не имеющих термически устойчивых форм (Zr, Mo, Ru, Sn, Te, Hf, W, Ir, Pt), а применение масс-спектрометрии электронного удара в настоящее время практически ограничено изотопным анализом газовой фазы;
- возможность анализа значительно меньших количеств образца (до уровня концентраций нг/мл);
- достаточно малая степень изменения эффекта фракционирования по массе во времени при поступлении пробы в масс-анализатор, что позволяет в значительной мере избавиться от основного источника систематической погрешности, присущего изотопным измерениям методом TIMS (особенно для элементов, имеющих малый атомный вес, так называемых ”легких” элементов - Li, B, Mg, K и Ca) [103 - 113];
- существенно меньшие трудозатраты для проведения калибровки изотопных отношений [92];
- возможность достаточно простого варьирования составом и концентрациями элементов или изотопов в пробах и стандартных образцах.

Однако очень высокая стоимость многоколлекторных приборов ICP-MS в настоящее время пока затрудняет их широкое использование в обычных аналитических лабораториях. Следовательно, все еще необходимо иметь возможность выполнения изотопного анализа на приборах ICP-MS с одиночным коллектором ионов с минимально возможной неопределенностью для решения практических задач изотопного анализа.

Но в большей степени, по нашему мнению, необходимо понимание источников погрешностей при высокоточных измерениях изотопных отношений на любых типах масс-спектрометров с индуктивно связанной плазмой. Особенно это важно в связи с массовым производством и распространением приборов ICP-HR-MS-MC, которые выходят на ведущее место в изотопном анализе.

Основные источники неопределенности при измерении изотопных отношений методом ICP-MS, выделенные авторами [114], представлены на рис. 1.3. В предлагаемой работе мы рассмотрим только один, но, по нашему мнению, самый значимый источник неопределенности [8-15, 53, 115 - 118] , отмеченный на рис. 1.3 как ”дискриминация ионов изотопов по массе” (**далее – “дискриминация по массе**“). Этот эффект проявляется при любых измерениях изотопных отношений методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой.

Он обусловлен, как мы сейчас понимаем, той же конструктивной особенностью приборов, реализующих метод масс-спектрометрии с

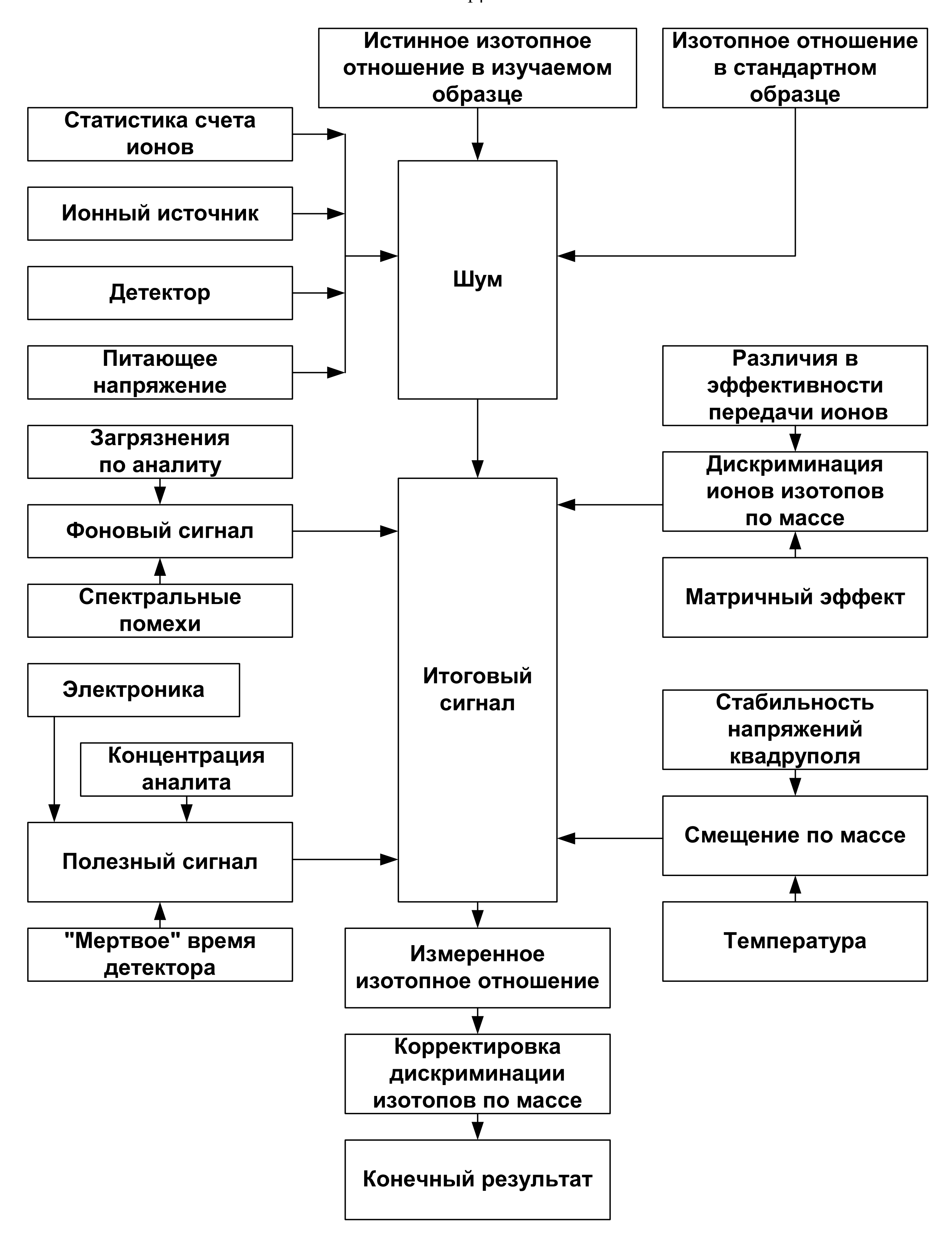


Рис. 1.3. Основные источники погрешностей, проявляемые при измерении изотопных отношений методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой [114]

индуктивно связанной плазмой, которая и обеспечивает его основные преимущества перед методом TIMS: прямым вводом пробы в прибор, осуществляемым применением ионизации в индуктивно связанной плазме при атмосферном давлении, и отбором представительного ионного пучка в масс-анализатор с помощью интерфейса “атмосфера – высокий вакуум".

Глава 2

ПРОЯВЛЕНИЕ ЭФФЕКТА ДИСКРИМИНАЦИИ ПО МАССЕ

Дискриминация по массе выражается в систематическом отклонении измеренных интенсивностей ионных токов изотопов от их ”истинных” значений (true value) в зависимости от отношения массы к заряду ионов *m*/*z*. Соответственно, при проявлении данного эффекта происходит отклонение измеренных изотопных концентраций элементов и соотношений концентраций изотопов (изотопных отношений) индивидуальных элементов от их ”истинных” значений. Здесь ”истинное” значение соответствует точной концентрации или соотношению концентраций этих изотопов в анализируемой пробе. В случае положительных однозарядных ионов дискриминация ионов изотопов в зависимости от отношения массы ионов к их заряду подразумевает определенную зависимость этого показателя от атомной массы изотопов *m*, т.е. дискриминацию по массе. Эффект дискриминации по массе возникает из-за ряда физических явлений, происходящих в масс-спектрометрических приборах всех типов.

В методе масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой дискриминация по массе, проявляемая обычно в преимущественной передаче тяжелых ионов, является фундаментальным эффектом, ограничивающим сходимость, повторяемость и правильность измерений изотопных отношений. Дискриминация по массе в приборах ICP-MS является главным образом инструментальным фактором и может достигать, например для изотопов легких элементов, очень больших значений - нескольких процентов изотопного отношения.

Необходимость корректировки измеренных изотопных отношений по стандартным образцам для учета дискриминации по массе была установлена уже в одних из самых ранних работ (1987 г.), посвященных изотопному анализу свинца методом ICP-MS [115, 118]. В 1988 г. было обнаружено проявление сильного эффекта дискриминации по массе при наличии матрицы пробы [116].

Хронологически впервые термин “дискриминация по массе” (mass bias) в применении к масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой возник в работах [8-10], опубликованных в 1990-1991 гг. Несколько позже (1991-1993 гг.) этот термин начали активно употреблять в работах по изотопному анализу с использованием приборов ICP-MS. В это же время появились и первые публикации по разработке способов учета эффекта дискриминации по массе в практических измерениях этим аналитическим методом [11-14 и др.].

Сильное проявление в измерениях изотопных отношений методом ICP-MS дискриминации по массе обусловлено определенным видом функции чувствительности измерения изотопов (и элементов) *S*

[(импульс/с)/(концентрация изотопа или элемента)] в зависимости от атомной массы *m* (для однозарядных ионов). Типичный вид этой функции (mass response curves) для сравнительно легко ионизируемых элементов (кроме Be) представлен на рис. 2.1. Экспериментальная функция, полученная для большого числа элементов Периодической таблицы с помощью прибора ICP-Q-MS, приведена на рис. 2.2. Метод масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и все приборы, реализующие этот метод, характеризуются подобными функциями чувствительности.

Особенностями функции чувствительности приборов ICP-MS являются очень низкие значения *S* для самых легких элементов, значительный рост *S* до атомных масс в диапазоне от 80 до 120 а.е.м. и существенное замедление увеличения *S* для тяжелых атомных масс (рис. 2.1 и 2.2). Такой ход функциональной (*f*) зависимости $S = f(m)$, обусловленный эффектом дискриминации по массе, прямо проявляется в соответствующем изменении пределов обнаружения элементов методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой в зависимости от их атомного номера (атомной массы) в Периодической таблице.

Кроме того, необходимо отметить, что функция чувствительности имеет явные и хорошо известные характерные “изломы”, обусловленные меньшей степенью ионизации элементов, обладающих самыми высокими первыми потенциалами ионизации атомов (рис. 2.2). Для большинства остальных элементов Периодической таблицы, имеющих первый потенциал ионизации атомов менее 8 эВ, степень однократной ионизации при нормальном режиме работы индуктивно связанной плазмы (”горячая” плазма с температурой в центральном канале факела 6500-8000 К) достигает ~100 %. Кривая чувствительности для этих элементов представляет собой ”гладкую” функцию (рис. 2.1).

Функция чувствительности *S* конкретных приборов ICP-MS обладает определенной стабильностью и хранится в компьютерной памяти приборов, нуждаясь только в некоторой обязательной корректировке по шкале интенсивности на момент измерений. После необходимой корректировки ее положения с использованием одного стандартного раствора, содержащего не более 5-7 элементов с первым потенциалом ионизации атомов менее 8 эВ и атомными массами, расположенными примерно равномерно во всем диапазоне масс элементов Периодической таблицы, данная функция в приборах ICP-MS используется для быстрого полуколичественного определения одновременно нескольких десятков элементов. Такой анализ очень важен для множества практических аналитических задач, введен в програмное обеспечение всех масс-спектрометров с индуктивно связанной плазмой и весьма популярен среди аналитиков.

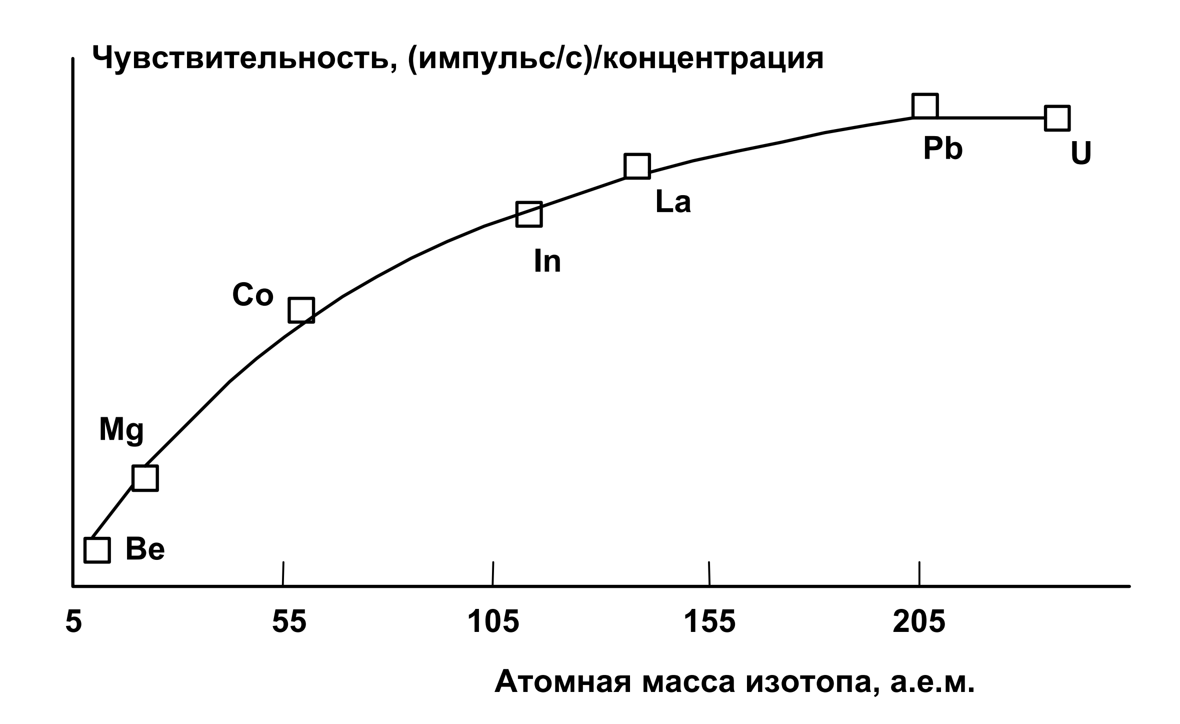


Рис. 2.1. Типичный вид функции чувствительности *S* масс-спектрометров с индуктивно связанной плазмой в зависимости от атомной массы *m* измеряемых изотопов для сравнительно легко ионизируемых элементов (кроме бериллия). Чувствительность для каждого элемента определена по одному из его изотопов и скорректирована с учетом естественной изотопной распространенности на 100 %

В приложении к изотопному анализу воздействие характерной кривой чувствительности приборов ICP-MS в зависимости от массы ионов прямо проявляется в отклонении измеренного (measured) масс-спектрометром отношения ионных токов изотопов (интенсивностей масс-пиков)

$$\alpha_{measured} = (N_X : N_Y)_{measured} \qquad (2.1)$$

от его "истинной величины" (true)

$$\alpha_{true} = (N_X : N_Y)_{true} \qquad (2.2)$$

в анализируемой пробе, что в изотопном анализе и принято называть эффектом дискриминации по массе. Здесь N_X и N_Y – измеренные масс-спектрометром с индуктивно связанной плазмой ионные токи (интенсивность счета ионов) двух различных изотопов элемента М с атомными массами *X* и *Y*, соответственно.

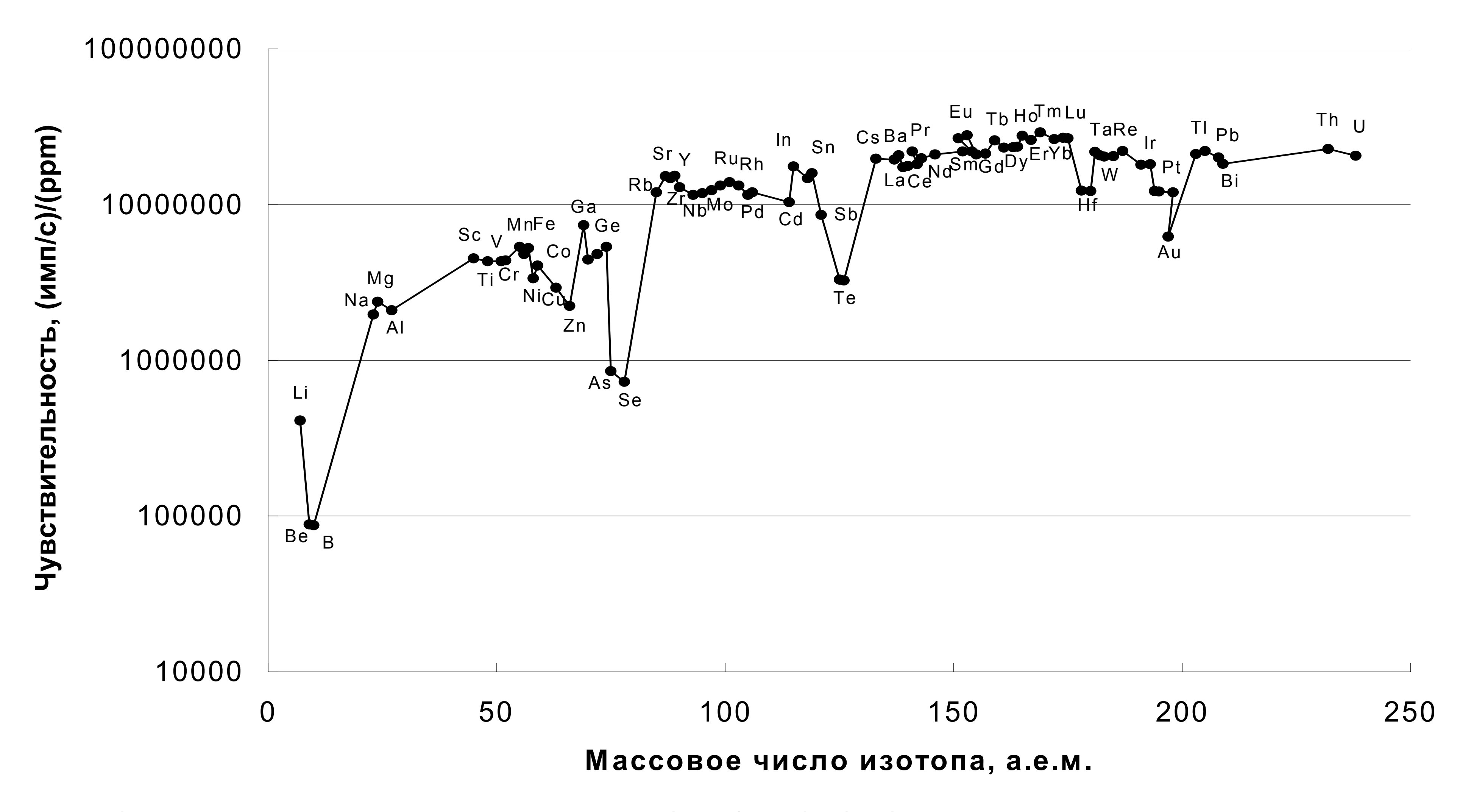


Рис. 2.2. Экспериментальная функция чувствительности *S* прибора ICP-Q-MS в зависимости от массового числа измеряемого изотопа элемента М (измерения выполнены Луцак А.К. на приборе Elan 6000: потребляемая мощность 1100 Вт, расход пробоподающего потока аргона 0.7 л/мин). Чувствительность для каждого элемента определена по одному из его изотопов и скорректирована с учетом изотопной распространенности на 100 %

Аналогичным образом эффект дискриминации по массе выражается и в отклонении измеренного отношения изотопных концентраций

$$R_{\text{measured}} = (M_X : M_Y)_{\text{measured}} \tag{2.3}$$

от его "истинной величины"

$$R_{\text{true}} = (M_X : M_Y)_{\text{true}}. \tag{2.4}$$

Здесь M_X и M_Y (M - написание курсивом) - концентрации двух различных изотопов элемента M с атомными массами X и Y, соответственно. Измеренные методом ICP-MS отношения концентраций тяжелых изотопов к более легким обычно имеют значения, конгруэнтно с ходом функции чувствительности (рис. 2.1), превышающие истинные, т.е. $R_{\text{measured}} > R_{\text{true}}$ [119, 120].

В качестве иллюстрации проявления дискриминации по массе рассмотрим результаты измерений изотопного состава природного неодима, полученные методом TIMS (масс-спектрометр МИ1201) и ICP-Q-MS (Elan 5000 и Elan 6000) [67, 121] без введения каких-либо поправок на данный эффект (табл. 2.1). Из приведенных в этой таблице данных вполне очевидна значимость рассматриваемого эффекта дискриминации по массе и необходимость его обязательного устранения или учета при высокоточных изотопных измерениях.

Таблица 2.1

Изотопный состав природного неодима, измеренный методами TIMS и ICP-Q-MS без поправок на дискриминацию по массе, в сравнении с данными Международного союза по чистой и прикладной химии (IUPAC)

Массовое число изотопа	Изотопная концентрация, % атомные			
	IUPAC [86]	TIMS [67]	ICP-Q-MS [67]	ICP-Q-MS [121]
142	27,13	27,11	26,19	26,70
143	12,18	12,16	12,01	11,93
144	23,80	23,78	23,58	23,17
145	8,30	8,28	8,36	8,44
146	17,19	17,21	17,66	17,53
148	5,76	5,79	6,07	6,12
150	5,64	5,68	6,13	6,12

Эффект дискриминации по массе, наблюдаемый здесь (табл. 2.1) и во множестве других приложений метода масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой к изотопному анализу, возникает при

прохождении ионов компонентов пробы, различающихся по массе, вдоль всей их траектории движения в приборе ICP-MS, где происходят основные стадии преобразования исходного вещества в приборе: ввод пробы в источник ионов, образование ионов в факеле индуктивно связанной плазмы, отбор части ионов в масс-спектрометр через интерфейс и при выходе из него, фокусировка ионного пучка с помощью ионной оптики, разделение ионов по соотношению m/z в масс-анализаторе и регистрация ионного тока.

Величину эффекта дискриминации по массе при изотопном анализе обычно определяют с использованием коэффициента дискриминации по массе (фактора дискриминации по массе, “приведенного изотопного отношения“, mass discrimination factor)

$$B = R_{\text{measured}} / R_{\text{true}}, \qquad (2.5)$$

т.е. отношения экспериментально измеренного изотопного отношения в анализируемом образце к его “истинному” (эталонному, стандартному, табличному, точному, известному, опорному, реперному) значению. Поскольку обычно рассматривают отношение концентраций тяжелых изотопов к более легким, когда $R_{\text{measured}} > R_{\text{true}}$, то $B > 1$. Однако в некоторых опубликованных работах по изотопному анализу авторы, зачастую без предварительных пояснений, оперируют с иным вариантом изотопных отношений: отношением концентраций легких изотопов к более тяжелым (например, [122]). В этом случае для коэффициента массовой дискриминации используют выражение, обратное (2.5):

$$B = R_{\text{true}} / R_{\text{measured}} \qquad (2.6)$$

и, тогда, также получается значение $B > 1$.

Кроме коэффициента дискриминации по массе для количественного описания эффекта используют величину удельного коэффициента дискриминации по массе β, которую обычно описывают линейной функцией

$$\beta = (B - 1)\cdot 100 / \Delta m, \qquad (2.7)$$

где Δm - разница массовых чисел между «тяжелым» (heavy) и «легким» (light) измеряемым изотопом элемента: $\Delta m = m_{\text{heavy}} - m_{\text{light}}$. Фактор дискриминации по массе B здесь соответствует выражениям (2.5) или (2.6) в зависимости от того, используется отношение концентрации тяжелых изотопов к более легким или наоборот, но во всех случаях $B > 1$. Таким образом, величина коэффициента β характеризует степень дискриминации ионов изотопов по массе (в процентах), приходящуюся

на одну единицу атомной массы (а.е.м.) - %·а.е.м$^{-1}$ (per mass unit in per cent).

Величина удельного коэффициента дискриминации по массе не является константой и существенно зависит от диапазона измеряемых атомных масс. В диапазоне масс от лития до урана значение β монотонно снижается от нескольких процентов (и даже десятков процентов!) на атомную единицу массы до долей процента (см. рис. 2.3).

Сравнение рис. 2.3 с рис. 2.1 и 2.2 показывает естественную обратную связь между функциональными зависимостями *S = f(m)* и β = *f(m).* Подобная обратная связь наблюдается также между функциональными зависимостями *S* = *f*(*m*) и *B* = *f*(*m*). Большая крутизна этих зависимостей, особенно для элементов с небольшой атомной массой, может вносить значительную неопределенность в результаты измерений изотопных концентраций за счет погрешности калибровки и ее возможного дрейфа при проведении длительных измерений.

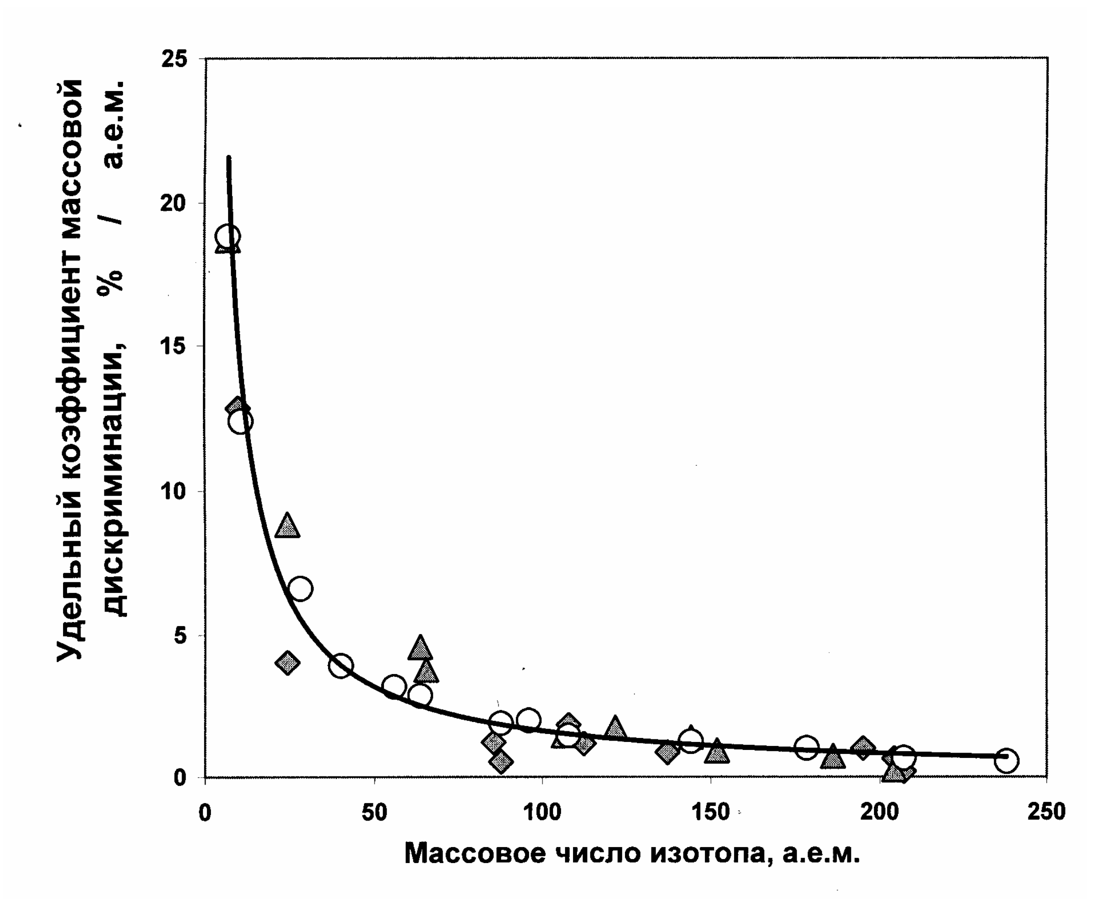


Рис. 2.3. Изменение величины удельного коэффициента дискриминации по массе β для ионов изотопов с различной атомной массой, зарегистрированное на различных приборах: ▲- ICP-Q-MS [67], ◊ - ICP-TOF-MS [123], о - ICP-HR-MS-MC [124]. Степенная кривая – аппроксимация данных [124]

На рис. 2.4 показаны рассчитанные по данным табл. 2.1 значения коэффициента дискриминации по массе *B* для каждого представителя изотопной плеяды Nd при использовании изотопа ^{142}Nd в качестве реперного. Из данных, приведенных в табл. 2.1 и рис. 2.4, видно, что влияние эффекта дискриминации по массе при измерениях методом ICP-MS является очень большим. Поэтому отклонение концентраций изотопов неодима, полученные без внесения поправки на влияние этого эффекта, от значений, принятых IUPAC, имеют неприемлемую для практики величину.

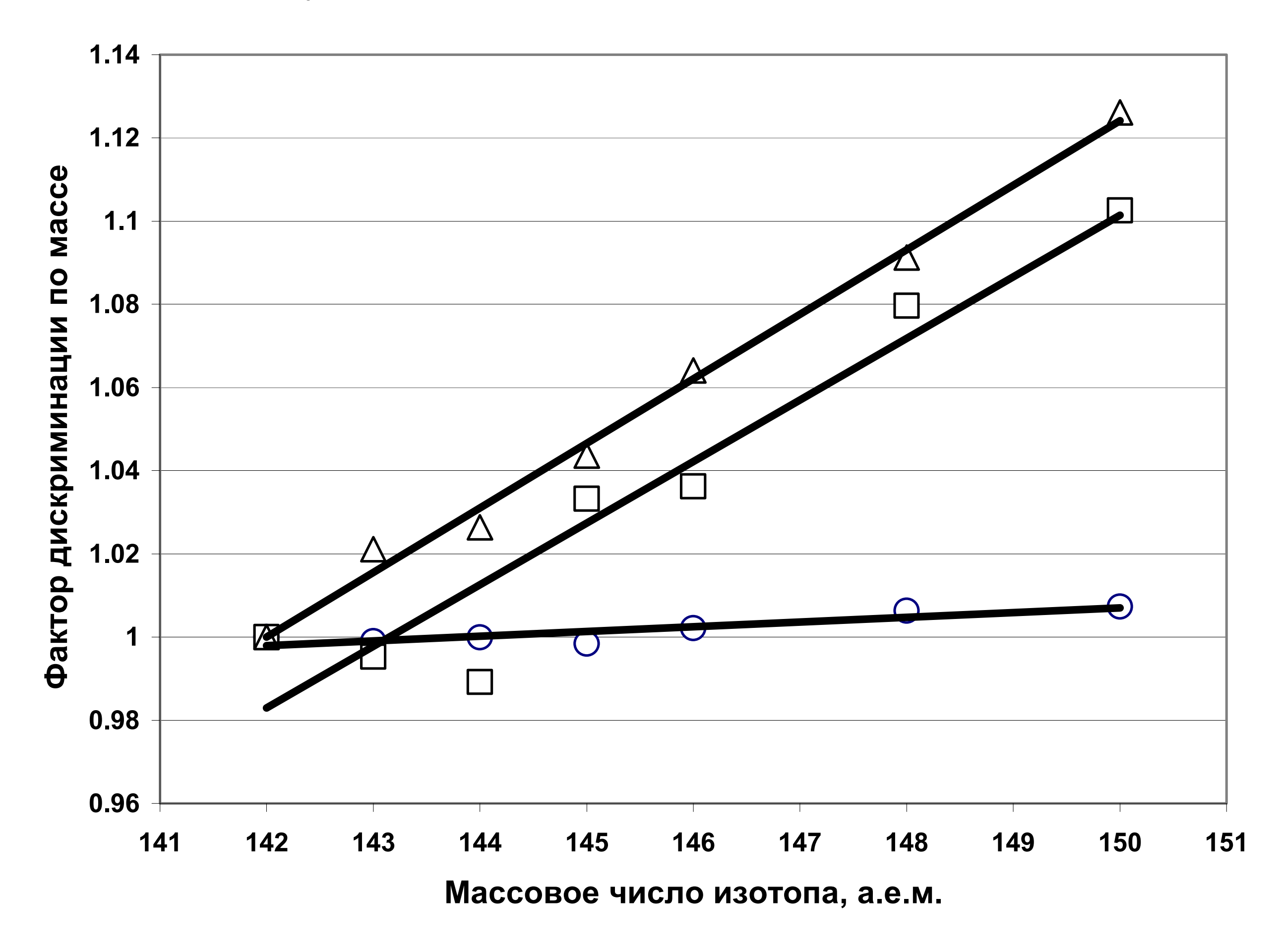


Рис. 2.4. Изменение фактора дискриминации по массе *B* для различных изотопов неодима при использовании в качестве реперного изотопа ^{142}Nd. Данные получены с помощью приборов: TIMS (o) и ICP-Q-MS (Δ) - [67], ICP-Q-MS (□) - [121]) (табл. 1)

Экспериментально найденные по реперным образцам значения *B* и β (см. главу 6) необходимы при выполнении обязательной корректировки измеренных в реальных пробах с помощью метода ICP-MS изотопных отношений для получения достоверных данных.

Данные изотопного состава неодима, полученные методом TIMS, также имеют некоторые систематические отклонения (табл. 2.1, рис. 2.4) от стандартизованных значений, преимущественно за счет эффекта дискриминации ионов по массе в масс-анализаторе. Однако, при проведении рутинного изотопного анализа эти небольшие

отклонения в методе TIMS, как правило, поглощаются погрешностью сходимости измерений.

Следует заметить, что, в общем случае, эффект дискриминации по массе в методе TIMS имеет две основные составляющие:

1. Дискриминация за счет различной скорости испарения изотопов элемента, естественно отличающихся по массе, при нагреве пробы на поверхности металлической нагреваемой нити, ленты или в испарительной ячейке (фракционирование изотопов при испарении). Испарение аналита в методе TIMS ведет к “истощению” по более легкому изотопу элемента в остающейся части образца. Данная составляющая эффекта особенно сильно проявляется при измерении изотопного состава так называемых ”легких” элементов. Изотопные отношения при этом заметно изменяются во времени, что вносит значительную систематическую погрешность в результаты анализа.

2. Дискриминация в масс-анализаторе. Эта составляющая эффекта достаточно постоянна во времени и вносит существенно меньшую погрешность в результаты измерений, чем фракционирование изотопов при испарении и ионизации.

Абсолютная величина эффекта дискриминации масс для масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой в области высоких масс изотопов и элементов почти на порядок выше по сравнению с термоионной масс-спектрометрией [125].

Необходимо отметить, что, хотя терминология в методе масс-спектрометрии и вполне устоялась [126,127], термины, используемые в зарубежных публикациях об эффекте дискриминации по массе при проведении изотопного анализа методом ICP-MS, весьма разнообразны и недостаточно четки при описании одних и тех же понятий. Это создает серьезные трудности при понимании и сравнении результатов исследований. В первую очередь это замечание относится к величинам β и B, количественно определяемых для корректировки эффекта дискриминации по массе при точном измерении изотопных отношений.

В русскоязычной литературе терминология данного направления аналитической химии вообще пока не сложилась из-за практически полного отсутствия публикаций по изотопному анализу методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Поэтому в данной работе мы придерживаемся терминов, особенно часто употребляемых в зарубежной литературе, для которых мы постарались подобрать наиболее правильные, по нашему мнению, русскоязычные эквиваленты. Вновь, в первую очередь, это относится к названию самого эффекта, а также величинам B – фактору дискриминации по массе (коэффициенту дискриминации по массе) и β – удельному коэффициенту дискриминации по массе.

Глава 3

ФИЗИЧЕСКИЕ ПРИЧИНЫ ДИСКРИМИНАЦИИ ПО МАССЕ В ПРИБОРАХ ICP-MS

Согласно современным представлениям эффект дискриминации по массе в масс-спектрометрах с индуктивно связанной плазмой обусловлен комбинацией различных физических процессов, происходящих практически во всех основных блоках приборов ICP-MS, оперирующих с реальной пробой или ее компонентами: в устройствах ввода пробы, индуктивно связанной плазме, интерфейсе, ионной оптике, масс-анализаторе и детекторе ионов. В общем случае этот процесс проявляется в различающихся эффективностях поступления компонентов пробы в ионный источник и транспортировки ионов различной массы на всех последовательных этапах трансформации реальной пробы - от момента ее поступления в прибор до детектора ионов, а также, в некоторой степени, в различающихся коэффициентах усиления тока ионов различной массы часто применяемых вторичных электронных умножителей. Попробуем выделить составляющие эффекта на всех этих основных этапах.

3.1. Ввод пробы в ионный источник

При пневматическом распылении раствора пробы образуется мелкодисперсный аэрозоль, причем аэрозольные частицы несут весьма значительный положительный или отрицательный электрический заряд [128, 129]. Наиболее это характерно для полярных жидкостей и существенно меньше – для неполярных [130]. Заряд частицы зависит от числа положительных и отрицательных ионов, находящихся в капле в момент ее отделения от потока жидкости в капилляре распылителя, т.е. определяется случайными флуктуациями концентрации ионов в жидкости.

Поскольку частицы аэрозоля имеют большое соотношение площади поверхности к объему, то уже при их движении через достаточно протяженную распылительную камеру начинается быстрое испарение паров жидкости (растворителя) с поверхности частиц, что ведет к уменьшению их размера и увеличению плотности электрического заряда. В определенный момент взаимное отталкивание между одинаковыми зарядами (или, по нашему мнению, взаимное притяжение между противоположными зарядами) становится настолько большим, что оно превосходит силы поверхностного натяжения жидкости. При этом ионы элементов, содержащиеся в растворе жидкости, начинают покидать аэрозольные частицы одновременно с нейтральными молекулами растворителя. Этот процесс называют

”испарением ионов” [128]. Ионы элементов могут испаряться как индивидуально, так и в виде кластеров с молекулами растворителя.

В результате протекания этих процессов наблюдается перераспределение числа ионов различных элементов в различающихся по крупности частичках аэрозоля, полученных пневматическим распылением из растворов, содержащих смеси ионов [131]. Степень перераспределения числа ионов в аэрозоле критически зависит от размера частиц и меняется от соотношения содержания основных и примесных катионов, а также от концентрации и вида матричного иона. Поскольку распылительная камера предназначена для отбора только мелкодисперсного аэрозоля, то это ведет к некоторому изменению элементного состава аэрозоля, вводимого в плазму разряда, по сравнению с составом исходного раствора (перед распылением).

В опубликованных работах описаны матричные помехи в пламенной атомно-абсорбционной спектрометрии и атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой, обусловленные различием испарения ионов разных элементов из аэрозольных частиц растворов, содержащих смеси катионов [129, 131]. Нам не удалось найти работ по изучению возможности проявления данного эффекта в методе ICP-MS. Однако установлено, например, что при изменении температуры распылительной камеры в диапазоне от 4 до 22 ^{0}С для интенсивности ионных токов легких элементов Al и Be (заметим, что Al и Be имеют сильно различающиеся первые потенциалы ионизации атомов - 5.98 и 9.32 эВ, соответственно) наблюдается функция с максимумом. В этих же условиях интенсивность ионного тока тяжелых элементов (Th – 6.2 эВ) постепенно снижается практически в два раза [132]. Найденные зависимости авторы [132] объяснили изменением водной нагрузки на плазму с соответствующим воздействием на температуру плазмы и на условия ионизации атомов в аналитической зоне. Но, судя по значениям указанных выше первых потенциалов ионизации атомов этих элементов, такое объяснение, по-видимому, неправомерно и наблюдаемое явление может быть частично обусловлено именно перераспределением ионов элементов при их испарении из частичек аэрозоля различного размера.

Маловероятно, что отличие в эффективности испарения ионов изотопов одного элемента из аэрозольных частиц является значимым на фоне общего эффекта дискриминации ионов изотопов по массе в приборах ICP-MS. Однако это может быть существенным для ионов изотопов различных элементов и, соответственно, для соотношений концентраций изотопов этих элементов. Кроме того, перераспределение катионного состава в испаряемых частичках аэрозоля может несколько изменить, как мы увидим далее, условия ионизации элементов в факеле плазмы и величину пространственного заряда в ионном пучке после

интерфейса (так называемая, ”химическая дискриминация” по массе – см. раздел 3.8). Это, в конечном итоге, вносит свой вклад в величину общего эффекта дискриминации ионов изотопов по массе. При этом может наблюдаться как увеличение, так и снижение величины эффекта дискриминации по массе в зависимости от изучаемого элемента и катионного состава пробы.

Все-таки величина эффекта дискриминации по массе, обусловленная получением и вводом аэрозоля раствора в факел индуктивно связанной плазмы в методе ICP-MS, по-видимому, не слишком значительна или скрыта другими дискриминационными эффектами, вносящими больший вклад. Однако не вызывает сомнения, что возможность проявления данного эффекта при точном измерении изотопных соотношений методом ICP-MS должна быть изучена отдельно.

В последние годы в аналитической практике метода ICP-MS отбор пробы от конденсированного материала все чаще осуществляется способом лазерной абляции (laser ablation – LA-ICP-MS), позволяющим устранить стадию пробоподготовки и значительно расширить применение метода масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой [22,133 - 158].

При взаимодействии сфокусированного высокоэнергетического лазерного луча с поверхностью твердой пробы происходит сильный мгновенный нагрев локального участка, что ведет к взрывообразному термическому испарению компонентов пробы и даже образованию плазменного факела. Получаемые в результате такого воздействия на пробу газообразная фаза и мелкодисперсный аэрозоль потоком аргона или гелия транспортируются в осевую зону факела индуктивно связанного разряда плазмы. Дальнейшие процессы трансформации компонентов пробы аналогичны варианту ввода в плазму аэрозоля растворов.

Температура в области фокального пятна определяется сложным комплексом характеристик излучения самого лазера и взаимодействующего с ним материала: абсорбционными свойствами исследуемой пробы по отношению к спектральным характеристикам излучения, явлениями теплопереноса в материале и характером процессов испарения с поверхности. Достигаемая при лазерном воздействии температура локального участка пробы влияет на абляционную массу и состав испарившейся газовой фазы.

Большая роль термического характера лазерного воздействия обуславливает не вполне представительный отбор из твердой фазы разных элементов, которые находятся в ней в виде соединений с различающимися температурами плавления и кипения, а также имеющих различные скорости испарения (разную способность к испарению, неодинаковую летучесть). Это приводит к

фракционированию поступления элементов и изотопов в газовую фазу, доставляемую затем в прибор ICP-MS. Кроме того, вариации плотности энергии по сечению лазерного пучка, взаимодействующего с поверхностью пробы, могут иметь своим результатом формирование значительного температурного градиента на участке абляции, особенно по периферии лазерного кратера, что, в свою очередь, усиливает и делает практически непредсказуемыми эффекты дискриминации [137, 157].

Например, существенное элементное фракционирование в зоне абляции наблюдается для U и Pb [158], определение изотопных соотношений которых очень часто используется для геохронологии. Кроме того, поскольку кратер в процессе лазерного воздействия углубляется, то трудноиспаряемые элементы (в рассматриваемом случае – это U) накапливаются на стенках кратера преимущественно по сравнению с легколетучими элементами (здесь – Pb). В приложении к рассматриваемой задаче геохронологии этот эффект ведет к увеличению отношения концентраций соответствующих изотопов *Pb*/*U*, измеренного методом ICP-MS, т.е. непосредственно воздействует на качество изотопных данных. Влияние эффекта элементного и изотопного фракционирования наиболее заметно для кратеров с небольшим отношением диаметр/глубина.

Диаметр аэрозольных частичек, образованных при лазерной абляции, зависит от длины волны используемого лазерного излучения и материала пробы. Хотя степень фракционирования элементов по частичкам аэрозоля с различным диаметром пока не установлена, предполагают, что неполное испарение в плазме крупных частичек конденсированного аэрозоля, поступающего от лазерной абляции, может привести лишь к частичной атомизации и ионизации элементов, т.е. к их дополнительному фракционированию [158].

Известно, что фракционирование изотопов элементов при термическом испарении наиболее сильно проявляется для легких элементов. Наличие фракционирования изотопов и элементов при лазерной абляции проб приводит к возникновению эффекта дискриминации по массе на стадии пробоотбора приборами LA-ICP-MS.

Подобная возможность фракционирования элементов и их изотопов обязательно должна учитываться при проведении изотопного анализа методом LA-ICP-MS. Однако проблема учета дискриминации по массе в методе LA-ICP-MS усугубляется тем, что имеющиеся стандартные образцы состава лишь ограниченно пригодны для корректировки дискриминации по массе и элементного фракционирования [158].

3.2. Процессы в индуктивно связанной плазме

В настоящее время уже ясно, что эффект дискриминации по массе обусловлен физическими процессами, протекающими преимущественно в плазменном потоке внутри интерфейса, в ионном пучке позади конуса скиммера и в пространстве ионной оптики. Эти процессы существенно ограничивают поступление фракции более легких изотопов в масс-анализатор [10, 159]. Однако истоки этого явления возникают непосредственно в плазме [160]. Следовательно, нужно знать вклад физических процессов в индуктивно связанной плазме и процессов пробоотбора плазмы в интерфейс в общий эффект дискриминации по массе в приборах ICP-MS. Рассмотрим этот вопрос детальнее.

С помощью отверстия малого диаметра в конусе сэмплера (sampler) ионы могут быть достаточно эффективно отобраны для дальнейшей передачи в интерфейс, а затем и в масс-спектрометр, только из относительно ограниченной области плазменного разряда [132, 161 - 163], обычно соответствующей осевой части факела плазмы. В этом смысле довольно хорошее пространственное разрешение области пробоотбора позволяет с помощью отверстия сэмплера топографировать состав плазменного факела по трем координатам.

Однако исходный изотопный состав компонентов пробы в этой ограниченной области пробоотбора плазмы (аналитической зоне) может быть изменен вследствие преимущественного испарения из сухих частиц аэрозоля более легких изотопов (это типичное фракционирование испарения) или различной скорости диффузии изотопов (кинетики транспортных процессов), зависящей от их массы *m.* При этом коэффициент диффузии частиц обратно пропорционален $m^{1/2}$. Показано [132], что критический радиус отбора интерфейсом ионов из плазмы, т.е. расстояние от конуса сэмплера, на котором ион, имеющий определенную массу, с равной вероятностью диффундирует обратно в плазму или попадает в интерфейс, растет с уменьшением массы иона. Таким образом, оба указанных явления могут привести к лучшей эффективности отбора из плазмы в интерфейс более тяжелых ионов, что способствует увеличению эффекта дискриминации по массе [164].

Следовательно, любые изменения операционного режима работы прибора (потребляемая мощность, скорость пробоподающего потока аргона, скорость подачи пробы) влияют на изотопный состав элементов в аналитической зоне и на процесс отбора ионов в интерфейсе, т.е. воздействуют на величину эффекта дискриминации по массе.

Однако известна серия экспериментальных данных, которая никак не укладывается в традиционные представления о том, что эффект дискриминации по массе сводится к подавлению чувствительности регистрации более легких изотопных ионов, по сравнению с ионами тяжелыми. Наиболее признанным случаем является снижение на 200-

400 млн$^{-1}$ измеренных ICP-MS-MC приборами изотопных отношений $^{208}Pb/^{204}Pb$ и $^{208}Pb/^{206}Pb$, найденных с использованием корректировки по изотопному составу природного Tl, по сравнению с результатами, полученными способом двойной изотопной добавки (см. раздел 6.4) [165 - 168].

Другими словами это можно пояснить так: при измерениях на ICP-MS-MC приборах, имеющих наилучшие сходимость, повторяемость и правильность измерения изотопных отношений из всех приборов масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой, выявляется, по сравнению с другими изотопами свинца, значимое уменьшение парциального сигнала изотопа ^{208}Pb, являющегося самым тяжелым и самым распространенным стабильным изотопом свинца. Аналогичный факт небольшого "истощения" отбираемого плазменного потока по тяжелым изотопам Mo и Nd отмечен в работе [169].

Авторы работы [170] при объяснении данного эффекта фактически бросили вызов преобладающему представлению о том, что в процессе ионизации в индуктивно связанной плазме никакого фракционирования не происходит. Они рассмотрели явления, происходящие в плазме, с точки зрения так называемой "плазменной центрифуги", что позволило им объяснить вторичные эффекты изотопного фракционирования, которые полностью не укладываются в общепринятую точку зрения.

Ротация и разделение изотопов в "плазменных центрифугах" изучается уже более четырех десятилетий [171]. Согласно сложившимся к настоящему времени представлениям об этом явлении, в цилиндрическом осесимметричном и ионизованном факеле индуктивно связанной плазмы осевая составляющая напряженности магнитного поля обеспечивает условия для ускорения и перемещения заряженных частиц внутри индуктора по спиральной траектории. При этом ионы, имеющие меньшую массу, летят по траектории спирали с меньшим радиусом, в то время как более тяжелые ионы двигаются по спирали с большим радиусом. Когда ионы покидают внутреннее пространство индуктора, осевая напряженность магнитного поля становится существенно меньше. Поскольку радиус спиральной траектории заряженной частицы обратно пропорционален напряженности магнитного поля, то при выходе из индуктора спиральная траектория становится большей и удаление тяжелых частиц от оси разряда возрастает. Это и приводит к некоторому разделению изотопов различных масс непосредственно в плазменном разряде, что аналогично действию центрифуги. Явление "плазменной центрифуги", в конечном итоге, приводит к обеднению наиболее тяжелыми изотопами на оси разряда, откуда производится пробоотбор, т.е. также к изотопному фракционированию, но в обратную сторону.

С использованием жидкостной модели цилиндрический плазменный столб, вращающийся подобно твердому телу, был описан в [171] выражением:

$$\alpha(r) / \alpha(0) = \exp [(\Delta m)\, \omega^2 r^2 / 2kT] , \qquad (3.1)$$

где $\alpha(r) / \alpha(0)$ – соотношение числа ионов (более тяжелых к легким) на радиусе r и на оси вращения ($r = 0$), соответственно; Δm – разность масс между двумя разновидностями ионов; $\omega \sim 1/m$ - угловая скорость вращения; T – температура, k – постоянная Больцмана. Уравнение (3.1) показывает, что фракционирование возрастает при увеличении расстояния (радиуса) от оси плазмы, а центробежное разделение изотопов экспоненциально зависит от отношения разности вращательной кинетической энергии изотопов к их тепловой энергии, имеющей случайный характер. Следовательно, плазменный интерфейс, отбирающий входными отверстиями конусов сэмплера и скиммера только около 1 % ионов пробы, создает обеднение плазменного потока тяжелыми изотопами по сравнению с более легкими изотопами (до нескольких единиц ε). Это может значимо изменить величину эффекта пространственного заряда (см. раздел 3.4) и измеряемые изотопные соотношения.

Влияние скорости пробоподающего потока аргона и глубины отбора пробы из факела плазмы (расстояние от носика сэмплера до конца горелки) на интенсивность ионных сигналов было изучено для группы элементов в широком диапазоне масс (Li, B, Fe, Ni, Cu, Sb, Ce, Hf и Re) [119, 120]. Авторы показали, что максимумы интенсивности ионных токов для более тяжелых изотопов всех изученных элементов находятся ближе к плазменной горелке. Это наблюдение подтверждается приведенными в табл. 3.1 результатами определения глубины пробоотбора, обеспечивающей оптимальные измерения изотопного отношения для различных изотопных пар ($B = 1$, $\beta = 0$). Следовательно, в факеле индуктивно связанной плазмы происходит пространственное несовпадение максимумов интенсивностей ионов различных изотопов одного и того же элемента. Поэтому настройка на максимальную интенсивность по любому изотопу элемента будет приводить к тому, что нестабильности плазмы будут изменять эффективность выборки ионов из аналитической зоны и приводить к вариациям эффекта дискриминации по массе.

Различные плазменные условия, влияя на динамическое поведение атомов и ионов аналита в плазме (в том числе на кинетическую энергию и распределение пространственного заряда ионов), неконтролируемо изменяют полный ионный ток, попадающий в масс-анализатор. Фактически это приводит к изменению величины

эффекта дискриминации по массе, внося, таким образом, определенный вклад в инструментальную неопределенность результатов измерения изотопных отношений методом ICP-MS и снижая точность измерения изотопных отношений. Например, для серы при использовании распылителя прямого ввода дискриминация по массе увеличивается с ростом скорости пробоподающего потока газа и уменьшается с повышением вкладываемой в плазму высокочастотной мощности [172].

Таблица 3.1

Оптимальные расстояния между ”носиком” сэмплера и горелкой (глубина пробоотбора), обеспечивающие величину удельной массовой дискриминации β = 0 при измерении различных изотопных пар [119]

Изотопная пара	Оптимальное расстояние, мм	Оптимальное расстояние на единицу атомной массы, мм / а.е.м.
^{7}Li - ^{6}Li	4.376	4.376
^{11}B - ^{10}B	2.877	2.877
^{57}Fe - ^{56}Fe	2.795	2.795
^{62}Ni - ^{60}Ni	5.858	2.929
^{63}Cu - ^{63}Cu	6.210	3.105
^{123}Sb - ^{121}Sb	10.932	5.466
^{142}Ce - ^{140}Ce	2.599	1.300
^{176}Hf - ^{174}Hf	2.295	1.147
^{177}Hf -^{174}Hf	3.790	1.263
^{178}Hf - ^{174}Hf	4.820	1.205
^{179}Hf - ^{174}Hf	6.657	1.337
^{180}Hf - ^{174}Hf	7.878	1.313
^{187}Re - ^{185}Re	2.477	1.239

Таким образом, различные физические процессы в факеле индуктивно связанной плазмы вносят определенную долю в величину эффекта дискриминации по массе, форму зависимости фактора дискриминации по массе и её временную стабильность. Любая плазменная неустойчивость (колебания скорости подачи пробы, расхода пробоподающего газа, потребляемой мощности плазмы) изменяет локальные условия ионизации атомов и геометрию плазмы, что, в конечном итоге, воздействует на величину рассматриваемого эффекта. Например, при частичном закупоривании отверстия распылителя прямого ввода также наблюдается изменение величины дискриминации по массе [172].

3.3. Процессы в интерфейсе

Установлено [91], что при прохождении через интерфейс прибора ICP-MS легкие изотопы удаляются из сверхзвукового плазменного потока быстрее, чем более тяжелые, так как скорость откачки из зоны интерфейса для частиц с меньшей массой существенно выше. Поэтому центральная часть резко расширяющегося за сэмплером потока, из которой идет следующая стадия пробоотбора отверстием конуса скиммера, несколько обедняется легкими изотопами в сравнении с более тяжелыми изотопами. Данный эффект имеет специфическое название - "разделение на носике” (“nozzle separation effect”). По мнению авторов [10, 91] , эффект “разделения на носике” необходимо относить к одному из основных факторов, определяющих дискриминацию по массе в масс-спектрометрах с индуктивно связанной плазмой.

Анализы изотопного состава бора, напыленного в процессе длительной работы прибора ICP-MS на конусы сэмплера и скиммера, показывают относительное обогащение ^{10}B на первом и ^{11}B - на последнем [119, 120]. Заземление емкостной разрядной системы индуктора, выполненное для повышения чувствительности определений, увеличило степень обогащения ^{11}B на конусе скиммера более чем в 4 раза. По мнению авторов [119, 120], это наглядно подтверждает сверхзвуковое расширение пучка ионов за сэмплером, что является важным источником эффекта дискриминации по массе.

При отборе части плазменного потока отверстием сэмплера из осевой зоны факела индуктивно связанной плазмы в интерфейс попадает фактически квазинейтральная плазма, в которой общее число положительных зарядов, представленное главным образом однократно заряженными ионами M^+ и небольшой долей двукратно заряженных ионов M^{2+}, компенсируется общим числом отрицательных зарядов (преимущественно электроны и очень малое число отрицательно заряженных ионов). После расширения отобранного плазменного пучка в первую вакуумную зону, находящуюся за сэмплером, в пучке начинают происходить потери очень легких и гораздо более подвижных, по сравнению с атомами и ионами, электронов. Это обусловлено соответствующими скоростями диффузии и откачки таких легких частиц, как электроны.

В результате частичного ухода из плазменного потока электронов в нем нарушается баланс зарядов, т.е. поток приобретает некоторый избыточный положительный заряд. Это приводит к электростатическому расталкиванию положительно заряженных ионов и, в первую очередь, отражается на более легких ионах, выталкиваемых с оси пучка, где плотность положительных зарядов максимальна. Таким образом, некоторое расталкивание зарядов в расширяющемся потоке плазмы за

сэмплером также приводит к определенному снижению эффективности транспортировки легких ионов.

Однако, поскольку оба эти эффекта (”разделение на носике” и электростатическое расталкивание зарядов) осуществляют дискриминацию ионов в интерфейсе в одном и том же направлении (уменьшение эффективности транспортировки более легких ионов), то трудно отличить один эффект от другого.

3.4. Процессы за скиммером

После выхода плазменного потока из конуса скиммера и попадания во вторую вакуумную зону с гораздо меньшим давлением, чем в первой зоне (интерфейс), процесс потери электронов из потока резко усиливается. В результате этого в потоке остаются практически только положительно заряженные ионы и нейтральные частицы. Поэтому данный поток уже обычно называют ионным пучком. Ионный пучок несет большой избыточный положительный заряд.

Существование в ионном пучке близко расположенных отдельных положительных зарядов приводит к их значительному электростатическому расталкиванию между собой, называемому часто ”эффектом пространственного или объемного заряда” (space-charge effect) [173], а также кулоновским расталкиванием (Coulomb repulsion). Кулоновское расталкивание ведет к расширению ионного пучка, причем на периферии от оси пучка оказываются преимущественно самые легкие ионы, поскольку они отклоняются от оси пучка в большей степени, чем более тяжелые ионы.

Образование значительного объема положительно заряженных частиц позади конусов сэмплера и, особенно, скиммера происходит во всех конструкциях приборов ICP-MS. Именно из-за эффекта пространственного заряда ионы, имеющие меньшую массу, рассеиваются в большей степени, чем ионы более тяжелые, что приводит к основному вкладу в дискриминацию ионов более легких по массе изотопов. Поэтому величина эффекта дискриминации по массе при измерении изотопных отношений зависит от вида и концентрации матричных элементов в пробе и первых потенциалов ионизации их атомов, что определяет концентрацию ионов, производимых в плазме и, следовательно, полный ионный ток, создаваемый ионизированными атомами компонентов пробы в пространстве за скиммером.

Изотопные определения Fe, Zn и Tl в смывах с использованных ионных линз приборов ICP-MS показали линейные соотношения между уровнями обеднения по более легким изотопам и отношением масс [119, 120]. Это совпадает с направлением влияния пространственного заряда, когда доля легких ионов в общем ионном потоке уменьшается из-за их большего, по сравнению с более тяжелыми ионами, отклонения в

пространстве дрейфа. Но в этих же экспериментах авторы обнаружили, кроме того, отложения на линзах тяжелых изотопов, что они объяснили относительно широким тупым углом расширения ионного пучка в свободной от электрических полей области позади скиммера.

3.5. Процессы в ионной оптике

Физические процессы, происходящие при прохождении ионного пучка через электростатические фокусирующие линзы входной ионной оптики, также относят к основным факторам, определяющим дискриминацию ионов изотопов по массе в приборах ICP-MS [10, 91]. Рассмотрим эти процессы подробнее.

При вхождении ионного пучка, несущего большой положительный объемный заряд, в ионную оптику, взаимное отталкивание заряженных частиц, так же как и в пространственной области непосредственно за скиммером, ограничивает общее число ионов, проходящих через достаточно протяженную ионно-оптическую систему, и приводит к снижению эффективности переноса ионов легких изотопов по сравнению с более тяжелыми.

Именно влияние пространственного заряда, проявляемое в интерфейсе, за интерфейсом и во входной ионной оптике, по мнению многих авторов [10, 91, 132, 160, 174 - 176 и др.], является доминирующей причиной повышенной эффективности транспортировки более тяжелых ионов в масс-спектрометрах с индуктивно связанной плазмой. Явление кулоновского расталкивания в приборах ICP-MS, обусловленное эффектом положительного пространственного заряда, достаточно детально описано в монографии [159].

Однако источником дискриминации по массе является также и различная эффективность переноса ионов с разными энергиями в ионно-оптических системах масс-спектрометров, настраиваемых на оптимальную передачу ионов с определенной энергией.

Первоначальную кинетическую энергию ионы и все остальные плазменные частицы получают в ионном источнике. Для индуктивно связанной плазмы атмосферного давления в аргоне кинетическая энергия и скорости электронов, атомов и ионов соответствуют газокинетической температуре плазмы (5000-6000 К), т.е. сравнительно высоки и определенным образом зависят от используемых операционных условий анализа. При этом все плазменные частицы, в том числе и ионы, образуются в индуктивно связанной плазме с некоторым разбросом по кинетической энергии (распределение частиц по кинетической энергии).

Однако из-за многочисленных столкновений этих частиц между собой движение частиц в плотной плазме при атмосферном давлении происходит хаотично. Поэтому составляющая их скорости в

направлении отверстия сэмплера близка к нулю. Но направленное движение ионов к сэмплеру может возникнуть из-за наличия емкостного потенциала плазмы относительно сэмплера и возникновения вторичного разряда между плазмой и интерфейсом. При устранении возможностей возникновения вторичного разряда вклад этой составляющей скорости существенно уменьшится.

Плазменный поток, входящий в отверстие конуса сэмплера, преимущественно состоит из атомов и ионов аргона. Хотя степень ионизации атомов аргона составляет всего лишь 0.02 - 0.04 % [177], именно аргон является основным компонентом термодинамической системы и поэтому доля его ионов в плазменном потоке является превалирующей.

При сверхзвуковом расширении плазменной струи в интерфейсе происходит ускорение нейтральных атомов аргона. Согласно условию течения молекулярного луча, при его расширении другие частицы, содержащиеся в этом потоке, включая ионы, приобретают такую же скорость, что и атомы аргона, т.е. двигаются далее со скоростью нейтральных атомов аргона. Если все ионы двигаются с одинаковой скоростью, то их кинетическая энергия будет пропорциональна массе иона

$$E_{ion} = (m_{ion} / m_{Ar}) E_{Ar}, \qquad (3.2)$$

где E_{ion} - средняя кинетическая энергия иона с атомной массой m_{ion}, E_{Ar} – кинетическая энергия нейтрального аргона (атомная масса m_{Ar} = 40 а.е.м.), определяемая как

$$E_{Ar} = 5kT_g / 2, \qquad (3.3)$$

где T_g – газокинетическая температура источника. С учетом возможного вклада потенциала индуктивно связанной плазмы (ICP) V_{ICP} относительно конуса сэмплера (2-10 эВ) кинетическая энергия ионов составляет

$$E_{ion} = [(m_{ion} / m_{Ar})\, 5kT_g / 2] + V_{ICP}, \qquad (3.4)$$

т.е. она возрастает с повышением массы иона.

Как показывают экспериментальные измерения, при отсутствии вторичного разряда в плазме кинетическая энергия атомных ионов, выходящих из интерфейса, действительно монотонно увеличивается с ростом их массы и обычно соответствует молекулярному пучку, отобранному из плазмы с температурой ~5000 К и потенциалом ~2 В. Кинетическая энергия ионов на выходе из интерфейса практически не зависит от скорости потока газа, подающего аэрозоль, и мощности

плазмы, что дает возможность оптимизировать параметры плазмы и ионную оптику независимо.

Как уже сказано выше, ионно-оптическая система приборов ICP-MS обычно оптимизируется на эффективную транспортировку ионов с определенной энергией – чаще всего для ионов со средней атомной массой. При этих условиях передача через ионную оптику ионов с некоторой определенной энергией, соответствующей этому диапазону атомных масс, оказывается более эффективной, чем ионов с другой энергией, т.е. с другой массой. Но в этом случае возникает больший эффект дискриминации по массе либо для легких, либо для тяжелых ионов - в зависимости от оптимального значения их энергии для фокусировки [178].

Подобное влияние настройки передающей ионной линзы на дискриминацию ионов разной массы установлено в [91, 118]. Согласно исследованиям [179], например, изменение напряжения на линзе в приборе ICP-Q-MS Elan 5000 от +6 до +14 В сначала увеличивает, а затем снижает величину изотопных отношений $^{90}Zr/^{91}Zr$ и $^{178}Hf/^{179}Hf$ и, следовательно, приводит к дискриминации по массе. При определенной настройке ионных линз, оптимизирующих прохождение ионов с меньшей энергией, для условий повышенного пространственного заряда может быть достигнута даже преимущественная передача легких ионов. Например, в работах [163, 180] наблюдалось увеличение чувствительности ^{59}Co, ^{63}Cu, ^{64}Zn по отношению к ^{114}Cd, ^{208}Pb при анализе растворов, содержащих 0.01 М натрия.

Моделирование работы системы ионных линз приборов ICP-MS, проведенное авторами [8], наглядно показало, как траектории ионов зависят от их кинетической энергии. Результаты моделирования позволяют объяснять зависимость параметров настройки напряжений ионных линз от массы регистрируемых ионов для обеспечения определенной пропускной способности ионов различного вида. Адекватная эксперименту модель ионной оптики может использоваться для прогнозирования относительных сигналов различных ионных масс при определенных потенциалах ионных линз.

Применяемые в современных приборах для снижения спектральных помех полиатомных и изобарных ионов столкновительные и реакционные ячейки являются частью ионной оптики приборов. Ячейка столкновений гомогенизирует (”термализует”) энергию ионов, сокращая разброс ионов по энергиям от 20-10 эВ до величины ~1-2 эВ [133, 167, 181 - 184] и даже менее [185]. Поэтому считается, что в приборах, оборудованных подобными ячейками, суммарный эффект дискриминации по массе зависит от атомной массы изотопов, но является независимым от энергии ионов. Однако показано, что нет

значительного различия в величине эффекта дискриминации по массе в приборах Q-ICP-MS с наличием ячейки и без нее [122].

В то же время из данных работы [122] следует, что применение ячейки столкновений заметно повышает воспроизводимость результатов измерений изотопных отношений (примерно в 5 раз). Сравнение выполнено для целого ряда элементов (Mg, Cu, Sr, Mo, Eu, W, Tl) на квадрупольных приборах с ячейкой столкновений и без нее.

3.6. Процессы в масс-анализаторе

Хотя большая часть эффекта дискриминации ионов изотопов по массе возникает в области интерфейса и ионной оптики приборов ICP-MS, некоторый вклад вносит и масс-анализатор. Дополнительная дискриминация по массе может возникать, по мнению авторов [114], в квадрупольном фильтре масс, в отличие от секторных масс-анализаторов, где эффективность прохождения ионов в значительной степени свободна от данного эффекта. Это мнение поддерживают авторы [158], считая, что конструкция масс-спектрометра, особенно типа масс-анализатора и используемой системы детектирования, очень важна для обеспечения точности изотопных измерений методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой.

Ионы, входящие в масс-анализатор, для достижения лучшей чувствительности измерений и спектрального разрешения, должны обладать определенной скоростью. Например, для обеспечения лучшей разрешающей способности квадрупольных анализаторов необходимо использовать ионные пучки с энергией на уровне 10 эВ. При обеспечении достаточно высокой чувствительности измерений и хорошей разрешающей способности в магнитосекторных масс-анализаторах для ионов должны использоваться значительно большие вытягивающие потенциалы. Поэтому, в квадрупольных масс-анализаторах используют вытягивающий (ускоряющий) потенциал, приложенный к первой ионной линзе (потенциал экстракции), который составляет только несколько сотен вольт. А в магнитосекторных приборах (ICP-SF-MS и ICP-DF-MS) потенциал экстракции достигает величины 8-10 кВ [186].

Столь существенное отличие секторных анализаторов масс от квадрупольных должно, по мнению некоторых авторов [175, 187, 188] , проявляться и в эффекте дискриминации по массе, поскольку высокий ускоряющий потенциал должен снижать эффект пространственного заряда в ионном пучке, проходящем через ионную оптику и масс-анализатор.

Наиболее распространенные в практике коммерческие квадрупольные приборы, в свою очередь, впрочем, как и другие типы приборов ICP-MS, выпускаемых разными фирмами-производителями,

отличаются конструкцией ионной оптики и величиной потенциала экстракции ионов, что, в принципе, также может влиять на величину эффекта дискриминации. Однако несколько групп исследователей экспериментально установили, что величина эффекта дискриминации по массе практически одинакова для приборов с двойной фокусировкой и квадрупольных масс-анализаторов [91, 92, 161]. Физические процессы, определяющие эффект дискриминации по массе, в случае магнитосекторных приборов также происходят, в основном, в свободных от полей областях интерфейса и непосредственно сразу за конусом скиммера [97].

Установлено некоторое различие в дискриминации по массе между многоколлекторным прибором с однократной магнитной фокусировкой, снабженным гексапольной ячейкой (ICP-HexCC-SF-MS-MC), и многоколлекторным прибором с двойной фокусировкой (ICP-DF-MS-MC) [189]. По мнению авторов этой работы, секторный анализатор по энергиям ионов, входящий в конструкцию ICP-DF-MS-MC, позволяет компенсировать корреляцию между массой измеряемых ионов изотопов и степенью дискриминации по массе.

3.7. Процессы в детекторе ионов

По мнению авторов [158], тип используемой системы детектирования очень важен для точности изотопных измерений, поскольку может наблюдаться изменение отклика детектора в зависимости от типа наблюдаемых ионов [190].

Наиболее часто в приборах ICP-MS для регистрации аналитического сигнала (ионный ток или счет ионов) используются вторичные электронные умножители (ВЭУ) и цилиндры Фарадея, но появились и первые публикации по измерению изотопных отношений и с помощью сцинтилляционного детектора.

При одинаковой энергии ионов коэффициент усиления вторичных электронных умножителей обратно пропорционален корню квадратному из массы [191, 192]. В диапазоне энергий ионов, используемых в масс-спектрометрии, количество вторичных электронов линейно возрастает с энергией иона. Но эта линейность нарушается в области легких ионов, что связано с их проникновением в более глубокие слои материала катода и уменьшением вероятности выхода электронов из этих слоев. Следовательно, вторичные электронные умножители вносят некоторый вклад в дискриминацию по массе [190, 191].

При использовании цилиндров Фарадея с антидинатронными и подавляющими электродами различий в электрометрически измеренных зарядах для одинаковых ионных токов разных изотопов, согласно [191], наблюдаться не должно.

3.8. ”Химические” причины дискриминации по массе

В качестве одного из факторов, вызывающих изменение величины эффекта дискриминации по массе и, соответственно, оказывающих существенное воздействие на сходимость, повторяемость и правильность измеренных изотопных отношений, является влияние химического состава пробы, называемое в англоязычной литературе специфическим термином “chemical bias”, т.е. “химическая дискриминация по массе”. Это означает, что не относящиеся к аналиту составляющие пучка ионов также вносят свой значимый вклад в общий эффект дискриминации по массе [193].

Матричные эффекты, влияющие на результат измерения изотопного отношения в методе ICP-MS, можно разделить на три группы:
- спектральные изобарные помехи от ионов изотопов других элементов;
- спектральные полиатомные помехи от ионов, образованных с участием различных составляющих пробы (растворитель, матричные и сопутствующие элементы) и плазмообразующего газа (основной и примесный состав газа);
- изменение эффекта дискриминации по массе вследствие присутствия других элементов в растворе образца.

Влияние последнего фактора легко обнаруживается при достаточно высокой концентрации матричных элементов в анализируемом растворе. Такая ситуация часто возникает в аналитической практике из-за необходимости выполнения измерений изотопных отношений примесных элементов в присутствии реальной матрицы пробы, имеющей существенно большую концентрацию. Поскольку первый потенциал ионизации атомов аргона значительно больше (15.24 эВ), чем подобные потенциалы для матричных элементов (обычно до 10 эВ), то в этом случае в индуктивно связанной плазме при непрерывном вводе аэрозоля пробы с высокой концентрацией матричных элементов создается большая концентрация ионов (преимущественная ионизация атомов элементов с меньшим потенциалом ионизации). Следствием этого является увеличенная концентрация ионов в потоке плазмы, отобранном в интерфейс, и повышенная плотность ионного пучка за интерфейсом. В свою очередь это приводит к появлению большего объемного заряда в ионном пучке, соответствующему росту доли легких ионов, вытесняемых из него, и дополнительному повышению величины эффекта дискриминации по массе. Таким образом, истоки эффекта “химической дискриминации по массе” также возникают в плазменном источнике.

Как уже сказано выше, входная ионная оптика приборов ICP-MS, транспортирующая ионный пучок и настроенная на оптимальное

пропускание ионов с определенной энергией, выступает в качестве энергетического фильтра. Энергетическое распределение ионов, образующихся в плазме, может заметно изменяться в присутствии, например, больших количеств Na в растворе образца, так как энергия ионов в системе приблизительно пропорциональна их массе. В результате относительная эффективность транспортировки ионов различных масс может измениться.

Например, при выполнении с помощью прибора ICP-DF-MS-MC высокоточных измерений изотопных отношений Ca и Mg было установлено, что полученные отношения $R_{measured}$ являются чувствительными к химическому составу раствора [194]. Добавка примесей Na, Al и Ca (легкоионизуемые элементы с близкими первыми потенциалами ионизации - 5.14, 5.98 и 6.11 эВ, соответственно) к раствору Mg с известным изотопным составом увеличивала значение δ^{26}Mg до 0.2 - 1 ‰. Еще более значительное изменение $R_{measured}$ происходило при внесении Ca, имеющего наибольшую атомную массу ионов из числа рассмотренных элементов. В то же время присутствие в растворе примеси Mg (потенциал ионизации 7.65 эВ) не оказывало влияния на результаты измерений изотопных отношений более тяжелого элемента Ca, вплоть до концентраций Mg, равных удвоенной концентрации аналита.

При точных измерениях вариаций изотопного состава Ge в природных образцах с помощью прибора ICP-MS-MC установлено [193], что добавка Na и K в стандартный раствор Ge с известным изотопным составом приводит к изменению измеренных изотопных отношений последнего. Это существенно ухудшает возможности измерения изотопного состава природных образцов без химического отделения германия.

В работе [195] исследовано влияние различных концентраций щелочных элементов (Na, K или Rb) в анализируемом растворе на правильность результатов измерений изотопных отношений U в стандартном образце изотопного состава урана NBS SRM U-015 с использованием прибора с секторным магнитным полем (ICP-SF-MS). Корректировку эффекта дискриминации по массе проводили с использованием раствора изотопного стандарта без примеси щелочного металла. Измеряемые изотопные отношения $^{235}U/^{238}U$ заметно увеличивались при достижении концентраций K и Rb около 1 мкг/г, а Na - 10 мкг/г (при концентрации урана равной 500 пг/г). Отклонения от сертифицированных величин изотопных отношений R_{true} для $^{235}U/^{238}U$ (при концентрации щелочных элементов 300 мкг/г) составили 0.8, 1.9 и 2.5 % для Na, K и Rb, соответственно. Измеренные изотопные отношения $^{234}U/^{238}U$, $^{235}U/^{238}U$ и $^{236}U/^{238}U$ для другого стандартного

образца изотопного состава урана (NBS SRM U-350) имели ~0.56 % отклонения на единицу массы при содержании калия 300 мкг/г.

При изотопном анализе Fe на приборе с динамической реакционной ячейкой (DRC) в режиме ”холодной” плазмы было установлено [196], что состав матрицы настолько сильно влияет на дискриминацию по массе, что это требует добавки матрицы к изотопному стандарту, используемому для корректировки эффекта дискриминации или полного отделения пробы от доминирующих матричных компонентов.

До настоящего времени практически все сообщенные результаты точных измерений изотопных отношений для Pb на приборах ICP-MS-MC были получены с чистыми растворами свинца (стандартными или после растворения металлического свинца) [13, 21, 166, 197 - 199], или после отделения свинца от матрицы образца [21, 197, 198].

Феномен влияния матрицы на результаты измерения изотопных отношений, по мнению авторов [197], является установленным, а получение высокой повторяемости и правильности измерений в условиях дискриминации по массе и инструментального дрейфа является достаточно трудной задачей. Однако введение внутреннего изотопного стандарта Tl в каждый образец (0.1 мг/л) позволяет устранить матричные эффекты при использовании ICP-MS-MC и получить для $^{207}Pb/^{206}Pb$ и $^{208}Pb/^{206}Pb$ повторяемость (критерий 2σ) измерения изотопных отношений 30 и 40 млн$^{-1}$, соответственно, даже в образцах с общим содержанием матрицы до 700 мг/л.

Измерения в растворах, содержащих до 1000 и 3000 мг/кг U, показали различия в величине дискриминации по массе (рассмотрен весь массовый диапазон элементов Периодической таблицы) от 0.2 до 2.0 % по сравнению с чистыми растворами. Это является важным наблюдением, поскольку корректировки дискриминации ионов изотопов по массе обычно проводятся с использованием изотопных стандартов, свободных от матрицы, что имеет своим результатом потенциально смещенные результаты (систематическая погрешность анализа).

При изучении влияния Sr, Ba, W, Pb и U (10 мМ) на аналитические сигналы Sc, Zn, Y, Ag и Cs (10 мкМ) установлено [9], что эффект дискриминации по массе, обусловленный матричным составом пробы, существенно зависит от конструкции входной ионно-оптической системы приборов ICP-MS.

Отмечена даже возможность проявления так называемого “самоиндуцированного эффекта химической дискриминации по массе” (self-inductive chemical bias) - изменение изотопных отношений в

зависимости от концентрации самого определяемого элемента. Например, измерения, выполненные на приборе ICP-MS-MC в диапазоне концентраций железа 200 ÷ 600 мкг/л (аналит) в сравнении с изотопным стандартом (постоянная концентрация 400 мкг/л, способ внешнего стандарта – см. раздел 5.3), выявили следующую зависимость отклонения изотопного отношения $^{56}Fe/^{54}Fe$ (δ^{56}Fe) от величины концентрации аналита [200], представленную на рис. 3.1.

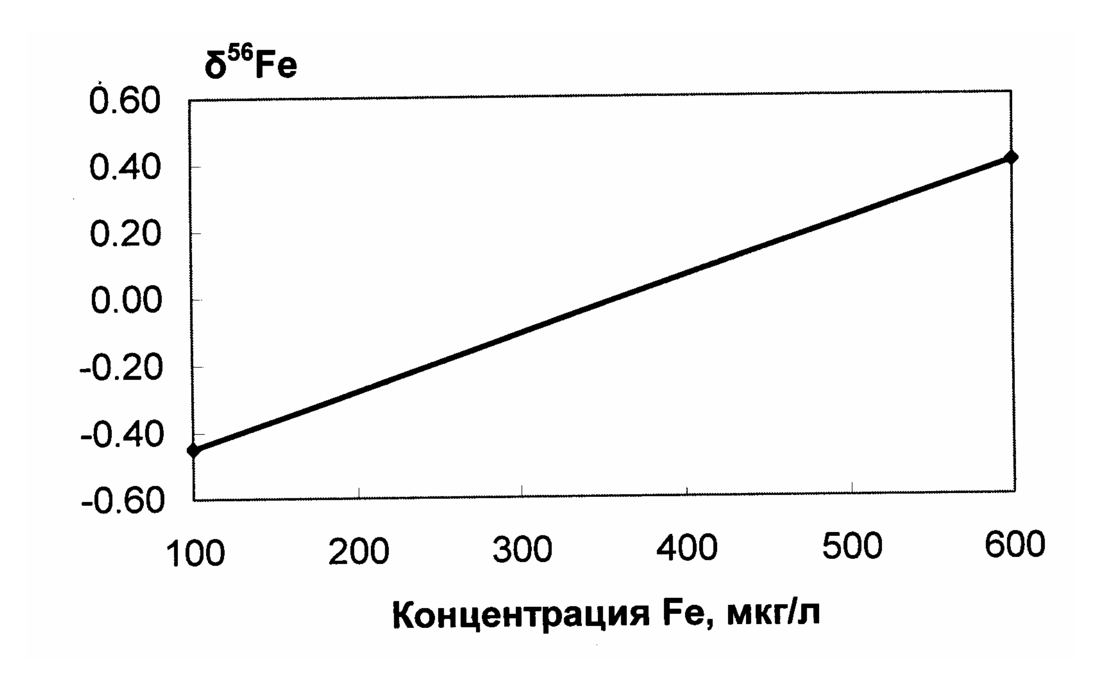


Рис. 3.1. Влияние концентрации железа на величину δ^{56}Fe по данным [200]

Подобный эффект мы наблюдали при измерении с помощью прибора ICP-Q-MS концентрации ^{106}Cd в обогащенном по данному изотопу составе кадмия, когда концентрация элемента в анализируемом растворе изменялась от 0.01 дл 0.3 мг/л (рис. 3.2).

Таким образом, при выполнении определений элементных концентраций методом изотопного разбавления (ID-ICP-MS) и при определении концентрации изотопов в изотопно обогащенной продукции требуется обязательная оценка и корректировка дискриминации по массе с учетом “химической дискриминации по массе” и “самоиндуцированного эффекта химической дискриминации по массе”.

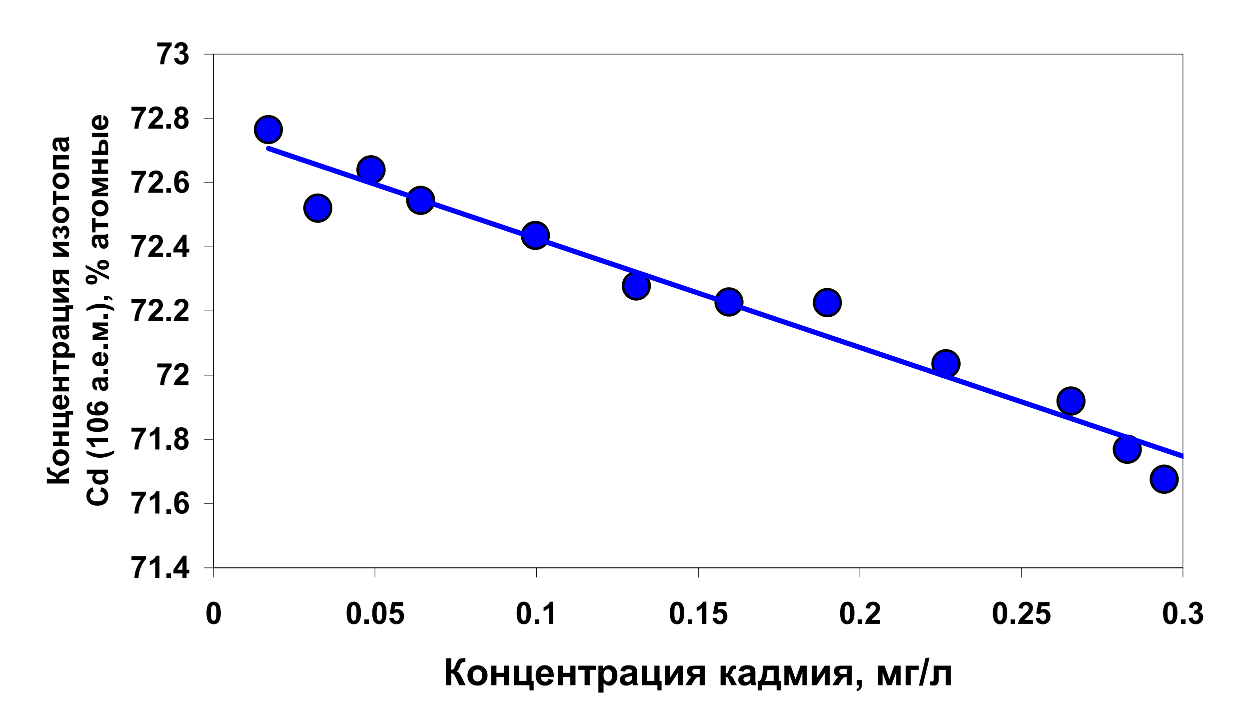


Рис. 3.2. Изменение определяемой концентрации изотопа ^{106}Cd в зависимости от концентрации в анализируемом растворе кадмия, обогащенного данным изотопом

3.9. Временной дрейф

В общем случае, как уже сказано выше, зависимость чувствительности прибора к ионам, отличающимся по массе, в методе TIMS гораздо менее значительна, чем в методе ICP-MS. Однако фракционирование по массе, происходящее в процессе испарения и ионизации в приборах термоионной масс-спектрометрии, при изотопном анализе многих элементов вносит настолько значительные временные изменения в изотопные отношения, что вопрос правильности измерений часто становится вопросом конвенциональным. Поэтому для достижения правильности измерения изотопных отношений на уровне 0.2 - 0.3 ‰ необходимо, как правило, выполнение достаточно трудоемкой и длительной процедуры измерения (измерение изотопных отношений в районе максимума выхода ионов [201], интегрирование ионных токов и т.п.).

В приборах ICP-MS величина дискриминации по массе может оставаться постоянной в пределах 0.1 ‰ в течение промежутка времени, необходимого для проведения серии измерений, позволяющей определить достаточно малые различия в изотопном составе между образцами и стандартами [3].

Но, в общем случае, инструментальный эффект дискриминации по массе в методе масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой не является постоянным и может дрейфовать во времени. Временная неустойчивость этого эффекта может быть вызвана, в первую очередь,

дрейфом состояния плазмы, который изменяет распределение плотности ионов в ней, условия отбора плазменного потока в интерфейс, энергию ионов и плотность объемного заряда в ионном пучке. На основании изложенного выше и оценок некоторых авторов [95, 202 и др.] к основным причинам, вызывающим временной дрейф дискриминации по массе, необходимо отнести, неизбежно происходящие изменения:

- состава матрицы и концентрации аналита в исследуемых растворах;
- скорости подачи раствора;
- эффективности распыления раствора;
- скорости потока газа-носителя;
- потребляемой высокочастотной мощности;
- диаметров отверстий (апертуры) в конусах интерфейса (закупоривание при напылении рабочих веществ);
- уровня вакуума в различных вакуумных зонах масс-спектрометра;
- напряжений питания различных компонентов ионной оптики;
- настройки масс-анализатора;
- напряжения питания детектора ионов и состояния его первого динода.

Однако необходимо принять во внимание, что изменения данного эффекта во времени для масс-спектрометров с индуктивно связанной плазмой происходят в общем случае достаточно медленно при уровнях стабилизации инструментальных параметров, достигаемых в современных приборах ICP-MS. Следовательно, величина эффекта дискриминации по массе может быть предварительно измерена и затем использована для корректировки результатов измерений. Для учета временного дрейфа дискриминации ионов изотопов по массе предложены и используются эффективные приемы измерения изотопных отношений (см. главу 6).

Глава 4

СОПОСТАВЛЕНИЕ ТИПОВ ПРИБОРОВ ПО ВЕЛИЧИНЕ ЭФФЕКТА ДИСКРИМИНАЦИИ МАСС

Как уже упоминалось выше, опубликовано достаточно много данных по определению величины коэффициента дискриминации по массе в различных приборах ICP-MS. Например, как видно из табл. 4.1, для квадрупольных приборов удельный коэффициент дискриминации по массе может быть выше 10 % для массовых чисел изотопов менее 10 а.е.м., от 5 до 1 % в диапазоне 20-120 а.е.м. и только для тяжелых элементов значение β будет менее 1 %. Вновь подчеркнем обратное подобие этой зависимости с кривой чувствительности *S* приборов ICP-MS от массы измеряемых изотопов (рис. 2.1 и 2.2).

Таблица 4.1

Типичные значения удельного коэффициента дискриминации по массе β в приборах ICP-Q-MS [203]

Массовое число изотопа, а.е.м.	β, %·а.е.м.$^{-1}$
Менее 10	Более 10
10-120	5 - 1
Более 120	Менее 1

Неоднократно проводилось и сравнение приборов ICP-MS различных конструкций и типов по величине эффекта дискриминации по массе в широком диапазоне атомных масс. Например, выполненное в работе [91] сопоставление трех приборов ICP-Q-MS (Spectromass 2000, Elan 5000 и HP 4500) различных фирм-производителей выявило у них некоторое различие в величине эффекта дискриминации по массе при оптимальных условиях анализа, что авторы объяснили конструктивными особенностями приборов.

Сравнение квадрупольных приборов Elan 5000 и Micromass Platform (прибор с гексапольной ячейкой столкновений – ICP-HexCC-Q-MS) при измерении изотопных отношений ряда элементов от Mg до Tl показало [122], что для обоих приборов значение фактора *B* > 1. Это вполне соответствует современным представлениям об эффекте дискриминации по массе. Значения β изменялись от 5 %·а.е.м.$^{-1}$ для $^{25}Mg/^{26}Mg$ до 0.7 %·а.е.м.$^{-1}$ для $^{203}Tl/^{205}Tl$ в случае Elan 5000 и от 10 %·а.е.м.$^{-1}$ до 0.11 %·а.е.м.$^{-1}$, соответственно, в случае второго прибора. Заметное отличие величины эффекта в области низких и высоких атомных масс для разных приборов обусловлено, по мнению авторов работы [122], различной конструкцией системы фокусировки и транспортировки ионного пучка до масс-анализатора: отличающиеся

системы электростатических линз и наличие гексапольной столкновительной ячейки в приборе Micromass Platform.

Столкновительная ячейка, как было отмечено выше, “термализует” энергию ионов, что, по мнению авторов [185], приводит к тому, что суммарный эффект дискриминации ионов изотопов по массе не зависит от начальной энергии ионов. Это, возможно, является причиной того, что прибор Micromass Platform в сравнении с Elan 5000 имеет очевидное большее значение дискриминации по массе для малых масс, но существенно меньшее значение β в диапазоне высоких масс [122]. При этом отмечено, что добавки и вариации содержания He и H_2 в ячейке столкновений не дают значимого изменения величины эффекта дискриминации по массе.

Выше, на рис. 2.3, были сопоставлены значения величины удельного коэффициента дискриминации по массе β для различных масс регистрируемых положительных однозарядных ионов от Li до U для приборов ICP-Q-MS [67], ICP-TOF-MS [123] и ICP-HR-MS [124]. Кривая, приведенная на этом рисунке, является аппроксимацией данных [124] и фактически показывает, что обобщающая зависимость величины массовой дискриминации от атомной массы ионов имеет единый степенной характер, что свидетельствует об общности причин дискриминации по массе изотопных ионов в приборах ICP-MS различных типов.

На основании достаточно большого опыта применения метода масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой для измерения изотопных отношений к настоящему времени сформулированы общие закономерности проявления эффекта дискриминации по массе [119, 120] в методе и приборах ICP-MS:

- измеренные отношения концентраций тяжелых изотопов к более легким имеют значения, превышающие истинные ($R_{measured} > R_{true}$), так как для более тяжелых изотопов в общем случае достигается лучшая эффективность транспортировки ионов [93 - 95, 119, 120, 132, 174 - 176, 204];
- удельный коэффициент дискриминации по массе снижается с увеличением атомного номера элемента [119, 120];
- величина эффекта дискриминации по массе зависит от особенностей конструкции приборов ICP-MS и конкретной ее реализации [93] - конфигурации системы ввода пробы (тип распылителя и камеры распыления), геометрии горелки и ее операционных условий, типа и состояния конусов интерфейса, типа ионных линз и напряжений питания на них и т.д. [95, 202];
- для конкретного прибора, работающего при фиксированных параметрах, изменение состава анализируемого раствора (например, типа и концентрации кислоты, общего количества растворенного вещества, элементного состава и концентрации матрицы и

концентрации самого аналита) приводит к изменению эффекта дискриминации по массе [95, 202];

- величина эффекта дискриминации по массе зависит от времени - даже в процессе повторных измерений одного и того же раствора стандартного образца изотопного состава наблюдаются систематические изменения (дрейф) величины β [93, 205]; различия между результатами, полученными в самом начале и в конце длительной серии измерений изотопного отношения, могут заметно отличаться [95].

Лучшие достигнутые результаты по сходимости измерений изотопных отношений приборами ICP-MS различных типов, в сравнении с общеприменимой техникой TIMS и статической масс-спектрометрией с использованием ионизации электронным ударом (electron impact gas mass spectrometry), приведены в табл. 4.2. Видно, что типичные погрешности сходимости измерений приборов ICP-MS-MC сравнимы с результатами, достигнутыми с применением TIMS. Опубликованы также данные, что с использованием ICP-MS-MC достигается повторяемость измерений изотопных отношений лучше, чем 0.35 ε (35 млн$^{-1}$), а в рутинном анализе приборы этого типа сейчас превосходят приборы TIMS [206].

Таблица 4.2

Типичные диапазоны сходимости измерений s_r, достигаемые при измерении изотопных отношений с использованием приборов различного типа [91, 203]

Тип масс-спектрометра и ионного источника	s_r, %
ICP-Q-MS-SC	0.1 - 0.5
ICP-DF-MS-SC	0.05 - 0.2
ICP-TOF-MS-SC	0.05 - 0.1
ICP-DF-MS-MC	0.005 - 0.02
TIMS	0.005 - 0.01
Electron impact gas mass spectrometry	<0.005

Глава 5

МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ КОРРЕКТИРОВКИ ДИСКРИМИНАЦИИ ИОНОВ ИЗОТОПОВ ПО МАССЕ

К настоящему времени предложены различные формы уравнений (математических моделей) коррекции эффекта дискриминации по массе, позволяющие экстраполировать и интерполировать найденные экспериментально по изотопным образцам сравнения зависимости дискриминации ионов изотопов по массе, а затем применять их для получения точных значений изотопных отношений в измеряемых образцах. Эти уравнения основаны на эмпирических наблюдениях, имеют математическое обоснование [3, 206] и чаще всего описывают зависимости не от абсолютных масс изотопов, а от различия масс между измеряемыми изотопами.

При корректировке эффекта дискриминации по массе в достаточно широком диапазоне масс, соответствующем массам изотопной плеяды изучаемого элемента, принимаются следующие допущения, подтверждаемые, как правило, всей практикой измерений изотопных отношений.

1. Аналитическую форму функциональных зависимостей $B = f(m)$ и $\beta = f(m)$ в изучаемом диапазоне масс можно найти по результатам измерений изотопных отношений с использованием внутреннего или внешнего стандарта, применяя для описания математические модели, с помощью которых затем можно выполнить последующую корректировку измеренных изотопных отношений для анализируемой пробы.
2. Зависимости $B = f(m)$ и $\beta = f(m)$ имеют непрерывный, плавный и монотонный характер, являются подобными для всех изотопов, попадающих в исследуемый диапазон масс (как изотопов аналита, так и применяемых изотопов внутреннего или внешнего стандартов). При этом все экспериментальные значения B, соответствующие индивидуальным изотопам, должны иметь отклонения от плавной кривой, не превышающие величины сходимости измерений. Однако на практике довольно часто обнаруживается, что экспериментальные данные даже в пределах изотопной плеяды для одного элемента имеют заметные изотопные отклонения. Отсюда становится очевидным, что изотопы, которые имеют заметное отклонение от гладкой кривой, использовать в качестве стандартов нецелесообразно, поскольку любые аппроксимации зависимости $B = f(m)$ с учетом подобных данных могут внести значительную погрешность в откорректированные изотопные отношения. Появление подобных эксцессов можно объяснить либо неточностью настройки

прибора по изотопным массам, либо недостаточной точностью данных используемого изотопного стандарта.

3. Влияние матричных эффектов должно быть минимизировано до значений, не превышающих сходимость рутинных измерений.

При корректировке эффекта дискриминации по массе чаще всего используют три модели, основанные на линейной, степенной и экспоненциальной зависимостях между коэффициентами дискриминации по массе и разностью масс измеряемых изотопов [3, 188, 206, 207].

5.1. Линейная зависимость

Линейное уравнение является, вероятно, наиболее интуитивным из всех зависимостей, описывающих явление дискриминации по массе в методе масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. В соответствии с ним эффективность прохождения ионов вдоль всей траектории прибора является линейной функцией разности их масс:

$$\Phi(\mathrm{M}_X) / \Phi(\mathrm{M}_Y) = (n_X / n_Y) / (N_X / N_Y) = \alpha_{measured} / \alpha_{true} \approx 1 + \beta\cdot\Delta m, \qquad (5.1)$$

где $\Phi(\mathrm{M}_X)$ и $\Phi(\mathrm{M}_Y)$ – эффективности прохождения ионов изотопов элемента M с массами X и Y; $\alpha_{measured} = n_X / n_Y$ и $\alpha_{true} = N_X / N_Y$ – измеренное и “истинное” отношения ионных токов данных изотопов; $\Delta m = |X - Y|$ - разность масс изотопов.

Тогда удельный коэффициент дискриминации по массе для достаточно узкого диапазона масс (в пределах изотопных масс плеяды изотопов исследуемого элемента и используемого стандарта) принимается постоянным (константой) для данной серии измерений и может быть вычислен по формуле:

$$\beta = [(R_{measured} / R_{true})_{standard} - 1] / \Delta m_{standard}, \qquad (5.2)$$

где $R_{measured}$ и R_{true} - измеренные и точные значения изотопного отношения элемента для вещества, принятого в качестве стандартного (сертифицированного), $\Delta m_{standard}$ - разность масс этих изотопов. Здесь для определения β могут быть использованы как изотопы самого изучаемого элемента (способ внутреннего нормирования – раздел 6.1 или способ внешнего стандарта – раздел 6.3), так и изотопы другого элемента, используемого в качестве внешнего или внутреннего стандарта.

Точную величину изотопного отношения в исследуемом образце (sample), т.е. скорректированную (corrected) с учетом эффекта дискриминации по массе, вычисляют по выражению:

$$R_{corrected} = R_{measured}\,(1 + \beta \cdot \Delta m_{sample}). \qquad (5.3)$$

5.2. Степенное уравнение

В соответствии с выражением для степенного закона эффективность прохождения ионов вдоль всей траектории прибора представляется в виде

$$\ln \Phi(M_X) - \ln \Phi(M_Y) = \ln\,[(n_X / n_Y) / (N_X / N_Y)] = \ln\,[\alpha_{measured} / \alpha_{true}] \approx \Delta m \cdot \beta, \quad (5.4)$$

где приняты те же обозначения, что и в уравнении (5.1).

Тогда удельный коэффициент дискриминации по массе для достаточно узкого диапазона масс (в пределах изотопных масс плеяды изотопов исследуемого элемента и используемого стандарта) принимается постоянным (константой) в данной серии измерений и может быть вычислен по формуле

$$\beta = [\ln\,(R_{measured} / R_{true})_{standard}\,] / \Delta m_{standard}, \qquad (5.5),$$

где вновь $R_{measured}$ и R_{true} - измеренные и точные значения изотопного отношения элемента для вещества, принятого в качестве стандартного (сертифицированного), $\Delta m_{standard}$ - разность масс этих изотопов. Параметр β, являющийся функцией массы и определяющий степень дискриминации по массе на единицу атомной массы, может быть определен как угол наклона графика $\ln \alpha_1 = f(\ln \alpha_2)$ для двух изотопных пар (пара 1 и пара 2) одного стандартного образца изотопного состава.

Точную величину изотопного отношения в исследуемом образце (sample), т.е. скорректированную (corrected) с учетом эффекта дискриминации по массе, вычисляют по выражению

$$R_{corrected} = R_{measured}\,(1 + \beta)^{\Delta m_{sample}}\,. \qquad (5.6)$$

5.3. Экспоненциальное уравнение

Для выполнения подобной коррекции величину удельного коэффициента дискриминации по массе β определяют так же, как и в случае применения степенного закона – по наклону графика $\ln \alpha_1 = f(\ln \alpha_2)$ для двух изотопных пар. Измеренное значение изотопного отношения корректируют по формуле

$$R_{corrected} = R_{measured}\;\exp\,(\beta \cdot \Delta m_{sample}). \qquad (5.7)$$

В приведенных выше формулах корректировки дискриминации по массе (5.5), (5.6) и (5.7) величина коэффициента β всегда соответствует дискриминации ионов изотопов по массе, приходящейся на единицу массы, но не в размерности процентов, как применяется в (11) - (% ·а.е.м.), а в долях.

5.4. Сравнение моделей корректировки

Эффективность использования той или иной модели корректировки изотопных отношений (фактически - математической формы аппроксимирования кривой $\beta = f(m)$, используемой при последующей корректировке эффекта дискриминации по массе для исследуемого образца), определяется достаточно большим числом факторов. Среди них необходимо особенно выделить конструктивные особенности используемого прибора, точность применяемых стандартных образцов изотопного состава, свойства собственно исследуемого элемента (его положение в Периодической таблице) и, конечно, метрологический уровень задачи, решаемой экспериментатором.

Так, например, в работе [188] показано, что при использовании приборов ICP-Q-MS все типы математических моделей являются адекватными с точки зрения повторяемости получаемых изотопных отношений. Но, с другой стороны, установлено [208], что при использовании приборов ICP-MS-MC степенная и экспоненциальные модели могут быть более успешными при корректировке дискриминации по массе для изотопов U, чем линейная.

Авторы [91] показали, что различные процедуры калибровки дискриминации по массе веществами, имеющими природный изотопный состав того же или соседнего по массе элемента, а также соответствующими изотопными стандартами, в комбинации с линейными и экспоненциальными математическими функциями, могут успешно использоваться для корректировки эффекта дискриминации по массе.

Отмечено, что для методов ICP-MS и TIMS в ряде случаев при корректировке могут применяться фактически одинаковые уравнения коррекции. Например, показано, что эмпирический "экспоненциальный закон фракционирования", постоянно наблюдаемый на приборах TIMS [209], достаточно хорошо работает и при корректировке дискриминации изотопов по массе в методе масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой.

Однако "экспоненциальный закон фракционирования" не в состоянии детально объяснить наблюдаемые данные. В результате, поскольку основные механизмы дискриминации по массе (инструментальная дискриминация по массе в масс-спектрометрии с

индуктивно связанной плазме и фракционирование элементов и изотопов при термическом испарении в термоионной масс-спектрометрии) являются полностью различными в двух указанных методах изотопного анализа, необходимо, как отмечают авторы [125], быть крайне осторожными при использовании конкретных уравнений.

Глава 6

СПОСОБЫ КОРРЕКТИРОВКИ ЭФФЕКТА ДИСКРИМИНАЦИИ ИОНОВ ПО МАССЕ

Как уже было сказано выше, в методе ICP-MS эффект дискриминации по массе проявляется на любом приборе, а величина эффекта сильно изменяется во всем диапазоне изотопных масс. Даже если все составляющие эффекта дискриминации по массе минимизированы, суммарный эффект имеет достаточную величину. Кроме того, часто наблюдается значимый дрейф величины коэффициента дискриминации по массе во времени. Следовательно, при измерениях изотопных отношений полученные данные должны быть скорректированы на эффект дискриминации по массе с использованием точно известных природных изотопных отношений, сертифицированных стандартных образцов изотопного состава (isotope reference material), вводом внутреннего стандарта или фиксированной добавки к пробе гравиметрически подготовленных смесей из обогащенных изотопов (сертифицированных смесей обогащенных изотопов).

Для проведения точной коррекции процессы и закономерности дискриминации по массе должны быть понятны, по крайней мере, эмпирически, и должны быть независимы от матрицы образца, концентрации аналита и настройки прибора. Но, в большинстве случаев, это достаточно трудно осуществить.

В узком интервале масс, характеризующем изотопную плеяду любого из элементов Периодической системы, функция зависимости дискриминации по массе до определенной степени может считаться постоянной и ее изменение в пределах серии измерений за счет дрейфа инструментальных характеристик и условий измерения происходит, как экспериментально установлено, в приемлемо небольшом диапазоне. Это позволило отработать целую серию приемов и способов корректировки эффекта дискриминации по массе для повышения правильности результатов измерений изотопных отношений.

На современном уровне развития изотопного анализа методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой основные способы корректировки дискриминации по массе в достаточной мере стандартизованы. Однако степень изощренности применяемых способов зависит от уровня приборного оснащения, имеющихся у экспериментатора стандартных образцов изотопного состава и метрологических требований, необходимых для решения конкретной задачи. Наличие таких частных приемов существенно расширяет палитру применяемых способов. Способы корректировки эффекта

дискриминации по массе, применяемые при изотопном анализе разных элементов на различных приборах, и некоторые из достигнутых метрологических показателей представлены в Приложении.

Следует заметить, что абсолютные значения метрологических параметров, указанные в Приложении, очень сильно зависят от абсолютной величины измеряемых изотопных отношений. Необходимо, кроме того, отметить, что подавляющее большинство результатов, приведенных в Приложении, получено при исследовании природных образцов, имеющих достаточно малые вариации изотопного состава. Поэтому их использование для прогнозирования точности измерений изотопных отношений, существенно отличающихся от природных значений, например, при анализе обогащенных изотопов, могут иметь, по нашему мнению, только оценочный характер.

Величина эффекта дискриминации по массе может быть измерена, и, следовательно, результат измерения изотопных отношений может быть скорректирован с применением приведенных ниже способов:

- внутренней нормализации;
- введением перед началом анализа внутреннего стандарта;
- внешней стандартизации с использованием близких по содержанию изотопов стандартных образцов изотопного состава;
- добавки изучаемого элемента с измененным изотопным составом.

В принципе все эти способы подходят для корректировки эффекта дискриминации по массе, но каждая из них имеет собственные ограничения.

6.1. Способ внутреннего нормирования

Способ внутреннего нормирования используют при исследовании вариаций природных изотопных отношений достаточно ограниченного числа элементов, имеющих пары изотопов с постоянными изотопными отношениями, - Nd, Sm, Dy, Sr и Hf. Для ряда хорошо известных пар изотопов этих элементов не ожидается никаких вариаций в их распространенности. Однако практика изотопных измерений методами TIMS и ICP-MS показывает, что используемые для этого образцы природного изотопного состава также должны пройти операцию предварительной проверки соответствия имеющихся в них распространенностей изотопов табулированному изотопному составу в справочных данных.

Авторы [13] при исследовании вариаций изотопного состава неодима в смесях Nd-Sm и гафния в смесях Hf-Lu выполнили измерения изотопных отношений $^{143}Nd/^{144}Nd$ и $^{176}Hf/^{177}Hf$, используя внутреннее нормирование на стабильные в природе изотопные отношения $^{146}Nd/^{145}Nd$ и $^{179}Hf/^{177}Hf$.

В работе [210] были измерены изотопные отношения неодима, самария и стронция с корректировкой эффекта дискриминации по массе по собственным внутренним изотопным отношениям $^{146}Nd\ /\ ^{144}Nd$, $^{152}Sm\ /\ ^{154}Sm$ и $^{86}Sr\ /\ ^{88}Sr$. Изотопные отношения $^{88}Sr\ /\ ^{86}Sr$, $^{146}Nd\ /\ ^{145}Nd$ и $^{179}Hf\ /\ ^{177}Hf$ применены в качестве внутренних стандартов при измерении других изотопных отношений стронция, неодима и гафния [211].

Изотопный состав Nd и соотношение $Sm\ /Nd$ измерено в смесях редкоземельных элементов [212]. При этом первичные изотопные данные были откорректированы на дискриминацию по массе с использованием экспоненциального уравнения по изотопному отношению $^{146}Nd\ /\ ^{145}Nd$ с учетом вклада интенсивности пика ^{144}Sm, который оценивали по изотопному отношению $^{144}Sm\ /\ ^{147}Sm$. Затем первичные данные корректировали по изотопному отношению $^{146}Nd\ /^{144}Nd$.

Авторы [213] выполнили измерения изотопных отношений для четырех образцов природного Dy. Инструментальный эффект дискриминации по массе был откорректирован способом внутреннего нормирования с использованием экспоненциального уравнения и изотопного отношения $^{161}Dy/^{163}Dy$, полученного из недавно опубликованных результатов измерений калиброванных изотопных смесей Dy методом TIMS. Это изотопное отношение выбрано в связи с отсутствием изобарных помех на массовых числах 161 и 163.

При анализе образцов циркона методом ICP-MS с лазерной абляцией проб корректировку эффекта дискриминации масс выполняли по устойчивым изотопным отношениям присутствующих в образце элементов (например, $^{88}Sr\ /\ ^{86}Sr$ и $^{179}Hf\ /\ ^{177}Hf$) [214]. Авторы [215] использовали величину отношения $^{189}Os\ /\ ^{192}Os$ для корректировки дискриминации по массе при измерении изотопных отношений в нанограммовых образцах осмия. Определение содержания осмия в железных метеоритах с использованием метода изотопного разбавления и корректировки дискриминации по массе по изотопному отношению ^{189}Os $/\ ^{188}Os$ выполнено в работе [216].

Одной из модификаций способа является корректировка изотопных отношений изучаемого элемента по стабильному изотопному отношению элемента-примеси. Способ внутреннего нормирования неприменим для анализа обогащенных изотопов и ограниченно применим для определения содержания элементов методом изотопного разбавления.

6.2. Способ внутреннего стандарта

Способ внутреннего изотопного стандарта заключается в том, что при измерении изотопных отношений изучаемого элемента выполняется одновременное измерение добавленного к анализируемому образцу сертифицированного стандартного образца изотопного состава другого элемента, максимально близкого по атомному весу к аналиту. В этом случае вводимый элемент сравнения называется внутренним стандартом. При реализации данного способа необходимо, чтобы хотя бы для части изотопов внутреннего стандарта и аналита отсутствовали взаимные изобарные помехи. Набор пар элементов, пригодных для выполнения подобного анализа, вполне очевиден и перечислен в работах, обобщенных в Приложении.

Часто применяемой модификацией этого способа является использование в качестве внутренних стандартов более одного “соседнего” с аналитом элемента (например, для определения изотопного состава цинка можно использовать в качестве точки отсчета изотопные отношения меди и галлия, введенных в анализируемый образец). Такой прием, в принципе, позволяет более точно аппроксимировать кривую дискриминации по массе.

Достоинством способа внутренней стандартизации является то, что дискриминация по массе, обусловленная влиянием матричного состава пробы, устраняется, поскольку дискриминация по массе ионов аналита и стандарта (стандартов) практически подобна. Кроме того, при этом корректируются нерегулируемые изменения дискриминации по массе во время измерений.

Способ, основанный на внутренней стандартизации, используется для измерения точных изотопных отношений значительно более часто, чем способ внутреннего нормирования. Приведем некоторые примеры.

Судя по объему публикаций (Приложение), наиболее часто способ внутреннего стандарта применяется при изотопном анализе свинца [11 - 13, 48, 114, 118, 122, 166, 167, 197, 198, 217 - 224]. Поскольку три из четырех изотопов свинца имеют радиогенное происхождение (^{206}Pb, ^{207}Pb, ^{208}Pb), то изотопная пара, которую можно было бы использовать для внутреннего нормирования, отсутствует. Поэтому для точного измерения изотопных отношений свинца, как правило, используют добавку внутреннего стандарта - таллия (^{203}Tl и ^{205}Tl). Высокая частота использования этого приема хорошо иллюстрируется в Приложении.

При измерении изотопного отношения Fe для учета дискриминации по массе в пробу добавляют обычно Cu или Ni [94, 95, 225]. В этом случае изотопные отношения добавляемых элементов измеряются параллельно с изотопными отношениями железа, и соотношения изотопов Fe корректируются сравнением с изотопными отношениями

для меди (^{65}Cu / ^{63}Cu) или никеля. Чаще всего для подобной корректировки используется экспоненциальное уравнение, хотя другие уравнения коррекции также могут быть применены.

Способ внутреннего стандарта при корректировке дискриминации по массе можно считать достаточно эффективным, поскольку он обеспечивает:

- непрерывный контроль изменений эффекта;
- возможность корректировки эффекта с учетом различных матричных неспектральных помех.

Но данному способу корректировки дискриминации по массе присущи перечисленные ниже недостатки.

1. Измеряемый образец не должен содержать даже минимальные количества добавляемого элемента, что часто довольно трудно достичь экспериментально. Присутствие в изучаемой пробе добавляемого элемента с его изотопным составом, отличающимся от изотопного состава добавки, будет вносить существенные погрешности в результаты измерений.
2. Процедура анализа при использовании данного способа является более длительной, поскольку количество измеряемых изотопов и, соответственно, число переключений прибора для измерения изотопов изучаемого элемента и внутреннего стандарта значительно возрастает.
3. Параметры кривой зависимости фактора дискриминации по массе обычно не являются полностью тождественными для изотопов разных, хотя и соседствующих в Периодической таблице, элементов и варьируют с настройкой прибора.

Кроме того, практика авторов настоящего обзора показывает, что теоретическая правильность данной модификации способа внутреннего стандарта на практике не так однозначна. Примером этого может служить эксперимент с уже упомянутым набором элементов: измерение изотопного состава природного и обогащенного цинка с применением двух внутренних стандартов – природных меди и галлия. Даже в общем случае использование для корректировки дискриминации по массе только двух изотопов элементов внутреннего или внешнего стандарта, а также просто применение в качестве изотопного стандарта двухизотопного элемента (из наиболее распространенных – Cu, Ga, Rb и Tl) может привести к значительной погрешности результатов измерений изотопных отношений, особенно при анализе обогащенных изотопов. Этот эмпирический вывод подтверждается многократно опубликованными данными о некорректности использования табулированного изотопного отношения Tl при измерении изотопных отношений Pb и опытом авторов обзора при анализе обогащенных изотопов. Так, например, в работе [222] обнаружено, что при корректировке эффекта дискриминации ионов изотопов по массе

главным источником неопределенности измеренных изотопных отношений Pb для многоколлекторного прибора является именно неопределенность величины изотопного отношения природного Tl. В то же время для квадрупольного прибора и одноколлекторного прибора с двойной фокусировкой главным источником неопределенности являлось само измеренное изотопное отношение.

Наиболее вероятными причинами этого экспериментально наблюдаемого факта являются следующие:

1. Как правило, единственно возможная линейная аппроксимация зависимости фактора дискриминации по массе с использованием двухэлементного стандарта является достаточно грубой и не может учесть истинную форму кривой дискриминации по массе для многоизотопного элемента (в большинстве случаев явно нелинейную).
2. Анализ уровня точности изотопных данных для указанных выше элементов, опубликованных в таблицах IUPAC [86], показывает достаточно высокую степень неопределенности изотопных отношений для двухизотопных элементов. Экстраполяция прямой, полученной по двум изотопам, на более широкую область массовых чисел вносит значительную погрешность в определяемые таким способом поправочные коэффициенты дискриминации по массе для изотопов аналита. Очевидно, что большой вклад в эту погрешность может внести неопределенность углового коэффициента прямой, которая задается уровнем неопределенности изотопных концентраций стандарта.

Тем не менее, этот способ применяется достаточно часто: около 30 % приведенных в Приложении работ используют этот способ корректировки дискриминации по массе (при этом преобладающая доля этих публикаций посвящена изотопному анализу свинца).

6.3. Способ внешнего стандарта

Способ внешнего изотопного стандарта заключается в том, что при измерении отношений ионных сигналов изотопов изучаемого элемента (α) в реальной пробе (sample) выполняется параллельное, максимально приближенное во времени по условиям и возможностям эксперимента измерение отношений ионных сигналов сертифицированного стандартного образца изотопного состава анализируемого элемента или сертифицированного образца изотопного состава ”соседнего” элемента (standard). Элемент, используемый в качестве стандарта, должен быть по возможности максимально близким по атомным массам изотопов, но имеющим изотопы, не совпадающие по массе с изотопами аналита.

После этого по найденным соотношениям ионных сигналов и точно известному изотопному соотношению в стандарте R_{true} рассчитывают фактор дискриминации по массе и проводят корректировку на эффект

дискриминации ионов изотопов по массе, определяя уже точное изотопное соотношение R_{true} в пробе:

$$(R_{true})_{sample} = (R_{measured})_{sample} \ x \ (R_{true} / R_{measured})_{standard} \qquad (6.1)$$

При отсутствии сертифицированных стандартных образцов изотопного состава в способе внешнего стандарта для корректировки дискриминации по массе часто используют природные образцы, ориентируясь на данные таблиц природного изотопного состава элементов IUPAC [86] (при условии достаточно малых вариаций изотопного состава этого элемента в природе).

Применение этого способа требует, чтобы временной дрейф дискриминации по массе был либо незначительным, либо достаточно монотонным в течение всей длительности выполнения серии измерений (аналитической сессии). Поскольку измерение фактора дискриминации по массе (т.е. калибровка по изотопному стандарту) и непосредственный анализ образцов (проб) смещены во времени, то правильность полученных результатов является чувствительной к временным вариациям эффекта дискриминации по массе. Регулярный мониторинг и соответствующие изменения используемого при корректировке значения фактора дискриминации по массе позволяют скорректировать неопределенность, вносимую его временным дрейфом (on-run instability).

Как и в случае любого другого способа учета дискриминации по массе, при использовании внешнего стандарта требуется принятие определенной модели этой зависимости от массы изучаемых изотопов. Различия между кривыми зависимости чувствительности измерений *S* от массы изотопа (mass response curves) для стандарта и образца, возникающие из-за матричных эффектов, приводят к снижению точности корректировки эффекта дискриминации по массе с использованием внешнего стандарта. При этом на вариации кривой дискриминации по массе может оказывать влияние как присутствие других элементов (“химическая дискриминация по массе”), так и значимые изменения концентрации самого анализируемого элемента (самоиндуцированный эффект). Поэтому для обеспечения необходимой экспериментатору точности измерений рекомендуют использовать стандарты, по возможности максимально приближенные к составу исследуемых образцов.

В общем случае способ внешнего стандарта обладает следующими недостатками:

- высокие концентрации матричных элементов, часто возможные в реальных пробах, приводят к увеличению пространственного заряда в ионном пучке, что изменяет дискриминацию по массе в образце по

сравнению с калибровочным раствором, приводя к погрешностям корректировки;

- дрейф дискриминации по массе во время измерений также может привести к погрешностям калибровки, и, следовательно, экспериментальные условия во время измерений должны оставаться максимально стабильными [226].

Хорошо отработанным приемом реализации способа внешнего стандарта является способ “взятия в вилку” (bracketing technique, standard-sample bracketing method, SSB method) исследуемого образца путем последовательных измерений стандарт-проба-стандарт. В этом случае временной дрейф эффекта дискриминации по массе контролируется измерением стандартного образца после каждого измерения изучаемого образца, а изотопные отношения исследуемого образца рассчитываются интерполяцией между предыдущим и последующим измерением стандарта.

Для правильного применения техники “взятия в вилку” существенным является то, чтобы дискриминация по массе была одинакова для пробы и стандарта. Это достигается тем, что состав матрицы в них должен быть одинаков. Для соблюдения этого перед изотопным анализом часто необходимо выполнение контроля состава изучаемого образца другими аналитическими методами (атомно-абсорбционная спектрометрия, атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой, элементный анализ методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой).

Классическим примером воплощения этого способа вновь, как и в случае применения способа внутреннего стандартов, является применение так называемого ”таллиевого стандарта” при измерении изотопного состава свинца [11 - 13]. Более 50 % источников, цитированных в Приложении, используют данную методику корректировки эффекта дискриминации по массе.

Возможно использование совмещенного варианта измерений с использованием внешнего и внутреннего стандартов. Обычно эту методику применяют для высокоточных количественных определений содержания элементов (в данном случае отдельных изотопов одного элемента), что включает в себя следующие операции:

- добавка к пробе и сертифицированному стандартному образцу изотопного состава определенного количества внутреннего стандарта (в идеальном случае - максимально близкого по атомной массе моноизотопного элемента);
- определение индивидуальной чувствительности изотопов в сертифицированном стандартном образце по отношению к введенному внутреннему стандарту;
- определение отношений измеренных изотопных интенсивностей пробы к тому же самому внутреннему стандарту;

- вычисление распространенностей изотопов в пробе по откорректированным интенсивностям.

Применение этого способа для анализа изотопного состава свинца при исследовании биологических образцов описано, например, в работах [31, 227]. Авторы вводили в пробы стандартные образцы ^{209}Bi в качестве внутреннего стандарта и определяли концентрации ^{204}Pb, ^{206}Pb, ^{207}Pb и ^{208}Pb (от 1 до 10 млрд$^{-1}$) в сравнении с сертифицированным стандартным образцом свинца. Правильность анализа изотопной распространенности свинца составила 99.92 - 99.99 % для всех 4 изотопов при относительном стандартном отклонении измерений 0.07-0.22 %. Авторы упомянутых работ считают, что к традиционным погрешностям способов корректировки дискриминации по массе здесь добавляются погрешности, связанные с дозировкой веществ (аналита и внутреннего стандарта).

Следует заметить, что измерение изотопного отношения способом внешнего стандарта с предварительной калибровкой по природному составу исследуемого элемента дает приемлемые результаты только для элементов, имеющих изотопы с минимальной распространенностью более 1 ат. %. При невыполнении этого условия результаты измерений изотопных отношений с участием изотопа с малой распространенностью будут иметь значительную погрешность. Так, например, при калибровке прибора ICP-MS по природному барию и последующем измерении изотопного состава проб, обогащенных изотопами ^{130}Ba и ^{132}Ba до концентраций, равных примерно 30 ат. %, расхождение с результатами, полученными методом TIMS достигает, по нашему опыту, более 1 ат. %. Природная распространенность изотопов ^{130}Ba и ^{132}Ba составляет около 0.1 ат. %. Столь заметное расхождение результатов измерений изотопного состава обусловлено, по нашему мнению, значительной систематической погрешностью определения коэффициентов массовой дискриминации (коэффициентов относительной чувствительности) для данных изотопов, полученных при калибровке прибора. Причинами этого являются как недостаточно корректные условия измерения интенсивности массового пика (малая статистика счета), так и достаточно высокая погрешность табулированных значений распространенностей этих изотопов.

Возможными путями устранения этого недостатка могут быть следующие методические рекомендации.

1. Калибровка прибора в режиме, индивидуальном для каждого элемента, и набор достаточно большой статистики измерений интенсивности изотопов с малой природной распространенностью (использование различной длительности регистрации и тщательный подбор значений мертвого времени для измерения соответствующих изотопов). Однако использование этого приема

для серийного анализа большого количества изотопно-обогащенных проб является пока затруднительным. Кроме того, при этом остается открытым вопрос о точности калибровки по изотопам, естественные распространенности которых табулированы с достаточно высоким уровнем неопределенности (см. выше).

2. Индивидуальная калибровка прибора по стандартному образцу изотопного состава для каждой из проб, обогащенной данным изотопом. Но в этом случае требуется множество аттестованных стандартных образцов изотопного состава при анализе обогащенных изотопов.
3. Подробное исследование кривой зависимости фактора дискриминации по массе *B = f(m),* подбор (или синтезирование) стандартного образца изотопного состава, обеспечивающего максимально возможную правильность и сходимость калибровки; возможность воспроизведения кривой *B = f(m)* при выполнении серии анализов; выбор математического уравнения коррекции эффекта дискриминации по массе, обеспечивающего максимально возможную правильность результатов. По опыту авторов настоящего обзора оптимальным выходом является синтезирование смеси обогащенных изотопов исследуемого элемента. При этом концентрации этих изотопов в синтезированном изотопном стандарте должны быть по возможности более высокими (в идеале – равными), а набор массовых чисел изотопов стандарта должен, по возможности, максимально перекрывать весь изотопный диапазон элемента. Все это позволяет с максимально возможной и достаточно высокой точностью получать параметры зависимости коэффициентов дискриминации по массе в любой аналитической сессии.

Для реализации этих методических рекомендаций необходимо выполнить измерения набора интенсивностей изотопных массовых пиков для образца изотопного состава, принятого за стандартный, и по указанной ниже формуле выполнить вычисления коэффициентов дискриминации по массе для каждого изотопа (isotope)

$$B_{\text{isotope}} = (N_{\text{another}} / N_{\text{support}}) / (C_{\text{another}} / C_{\text{support}}), \qquad (6.2)$$

где N_{sapport} и N_{another} – измеренные методом ICP-MS интенсивности массовых пиков изотопного стандарта, принятого за реперный (нижний индекс - support) и любого другого изотопного массового пика элемента в изотопном стандарте (another); C_{support} и C_{another} – концентрации соответствующих изотопов в изотопном стандарте (природного состава или измеренного аттестованным масс-спектрометрическим методом (например, TIMS). Затем для оценки точности настройки прибора и

проверки отсутствия эффекта “памяти“ строится график функциональной зависимости от массы соответствующих изотопов $B_{isotope} = f(m_{isotope})$.

Как правило, при достаточном уровне интенсивности массовых пиков и достаточно малой погрешности изотопных отношений используемого изотопного стандарта, полученная зависимость $B_{isotope} = f(m_{isotope})$ хорошо аппроксимируется достаточно гладкой кривой (на практике - линейной или полиномиальной). Поскольку характер получаемой зависимости в принципе является монотонным, то значимые отклонения отдельных значений от графика линейной или полиномиальной аппроксимации (превышающие практический уровень повторяемости измерений) являются показателем наличия систематической погрешности при измерении интенсивности соответствующего изотопа. Причинами этого в практических измерениях могут быть: плохая настройка прибора по изотопным массам, неприемлемые величины погрешностей изотопных концентраций в изотопном стандарте, загрязнение изотопного стандарта или ”память” прибора от предшествующих измерений. Вычисленные по уравнению полученной плавной кривой коэффициенты дискриминации $B^{i}_{isotope}$ (расчетная относительная изотопная чувствительность) конкретных изотопов i в последующем и используют для корректировки измеренных интенсивностей их массовых пиков по выражению

$$N^{i}_{corrected} = N^{i}_{measured} / \mathrm{B}^{i}_{isotope}. \qquad (6.3)$$

Дальнейший расчет абсолютных изотопных концентраций (или изотопных отношений) очевиден. Этот метод позволяет с достаточной точностью измерить как абсолютные концентрации изотопов, отсутствующих в применяемом изотопном стандарте, так и изотопные отношения с их участием.

6.4. Способ изотопных добавок

Лучшим внутренним стандартом для определения содержания элемента или его изотопа методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой, впрочем, как и другими аналитическими методами, является другой изотоп этого элемента. Поэтому внесение в анализируемую пробу добавки определяемого элемента с точно известным изотопным составом, но отличным от состава пробы, и высокоточное измерение изотопных отношений элемента в изучаемой пробе и пробе с изотопной добавкой позволяют существенно снизить погрешности определения концентрации микроэлементов. Такой

аналитический прием называется способом изотопного разбавления. С помощью данного способа можно также проверять разрабатываемые методики анализа и сертифицировать стандартные образцы элементного и изотопного состава. Исходя из изложенного принципа измерений, этот способ можно успешно использовать и для точного изотопного анализа.

Для анализа способом изотопного разбавления необходимо выполнение одного главного требования – аналит должен иметь, по крайней мере, два природных изотопа. Из 83 элементов естественного происхождения 61 элемент имеет два и более устойчивых изотопа, т.е. более 80 % всех элементов удовлетворяют этому требованию. Это делает их доступными для применения способа изотопного разбавления. Большинство остальных естественных элементов, которые не удовлетворяют этому требованию, могут быть проанализированы этим способом с помощью искусственных изотопов, обладающих периодом полураспада, значительно превышающим длительность эксперимента.

Чаще всего этот способ используется для определения одного или двух элементов, очень редко - до пяти. В случае, когда необходимо реализовать многоэлементный анализ способом изотопного разбавления, для каждого определяемого элемента необходимо использование своего изотопного внутреннего стандарта. Это требование приводит, таким образом, к возникновению достаточно сложной смеси элементов, обогащенных определенными изотопами. Количество добавки к пробе и концентрация элемента в ней играют ключевую роль в достижении правильных и воспроизводимых результатов способом изотопного разбавления. Фактически это выливается в индивидуальное количество добавки для каждого элемента в каждой пробе. Очевидно, что традиционная оптимизация процесса измерений очень непрактична в случае рутинного многоэлементного анализа проб, отличающихся большим разнообразием концентраций.

Способ добавки определенного количества смеси обогащенных изотопов изучаемого элемента с известным изотопным составом к исследуемым образцам (spike technique), измерение изотопных отношений и последующие вычисления коэффициентов дискриминации по массе хорошо применимы для высокоточного определения изотопного состава элементов, имеющих три и более стабильных изотопов.

Лучшие по точности результаты измерения изотопных отношений элементов, имеющих в своем составе не менее 4 изотопов, достигаются благодаря использованию техники двойной добавки (double-spike technique). При этом в изучаемый образец вводят добавку с двумя обогащенными изотопами, изотопные отношения которых точно

известны. Например, при измерении ^{56}Fe / ^{54}Fe вносится добавка двух обогащенных изотопов ^{57}Fe и ^{58}Fe. В пространстве трех измеренных отношений ^{56}Fe / ^{54}Fe, ^{57}Fe / ^{54}Fe и ^{58}Fe / ^{54}Fe строится треугольник отношений по известному составу добавки и ведется определение скорректированного на эффект дискриминации по массе значения ^{56}Fe / ^{54}Fe. При использовании данной техники все измеряемые изотопы должны иметь полную свободу от изобарных помех или спектральная помеха должна учитываться при измерениях. Неучтенная спектральная помеха одного изотопа будет автоматически вносить погрешность во все изотопные отношения.

Данная техника проведения изотопных измерений была предложена еще в 1963 г. [228] для метода термоионной масс-спектрометрии и достаточно интенсивно использовалась в последующие годы. Многие аспекты ее применения в приложении к методу TIMS обсуждены в [5, 229, 230].

Достоинствами техники двойной добавки, потенциально повышающей повторяемость и правильность результатов анализа, являются:

- одновременность измерения определяемых и известных изотопных отношений;
- возможность полной корректировки каких-либо проявлений дискриминации по массе внутри процедуры измерений.

Эта достаточно трудоемкая методика была использована при изотопном анализе Fe [231, 232], Mo [233], Pb [47, 234, 235], Sn [122] и Zn [236 - 238]).

Отмечено [3], что название техники двойной добавки сейчас уже не вполне соответствует его применениям, поскольку описаны варианты для тройных или большего числа добавок (например, [229, 239]).

Применение способа изотопных добавок составляет менее 5 % публикаций, приведенных в Приложении, что свидетельствует о его малой распространенности из-за крайне высокой трудоемкости. Кроме того, фактором, ограничивающим применение этого способа, является неизбежная проблема поиска оптимального соотношения между необходимостью использования достаточного количества обогащенных изотопов, обеспечивающих необходимую точность гравиметрического приготовления изотопных смесей, и крайней дороговизной обогащенных изотопов.

6.5. Способ общей внутренней стандартизации

Данный способ (CAIS - common analyte internal standardization) в наиболее полном виде был опубликован в работе [240]. Авторы предложили его использование для повышения точности измерения

изотопных отношений с приборами ICP-Q-MS в условиях дрейфа эффекта дискриминации по массе при длительном наборе экспериментальных данных. В этом случае корректировка дрейфа осуществляется с использованием приемов хемометрики, когда фактор коррекции определяемого изотопного отношения находится с помощью одновременных измерений нескольких сертифицированных изотопных отношений других элементов и аналита. Корректирующая функция для измеренных изотопных отношений выводится из функции чувствительности прибора $S = f(m)$ [(импульс/с)/(мкг/л)] с учетом изотопной распространенности и степени ионизации элементов.

Способ CAIS обеспечивает приемлемую повторяемость определений в течение одного-трехчасового периода набора данных, возможность корректировки изотопной дискриминации по массе и вариаций изотопных отношений с изменением концентрации матрицы образца, улучшает точность измерения изотопных отношений квадрупольными приборами с 0.40 до 0.05 %.

Хемометрический подход вообще более применим к измерению изотопных отношений методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой, чем общепринятая техника внутреннего стандарта, которая в большой мере зависит от подобия в физическом поведении между аналитом и внутренним стандартом. Достаточно близкое подобие их поведения трудно получить в большинстве практических случаев, и, таким образом, это налагает серьезные ограничения на использование общепринятой техники использования внутреннего стандарта. Напротив, техника CAIS учитывает различия поведения аналита и внутреннего стандарта, и, таким образом, применение этого способа имеет более широкий характер. Теория способа CAIS и ее применение на практике обсуждены также в работах [241 - 245].

Для того чтобы устранить погрешность определения изотопного отношения при использовании способа CAIS и при большом времени накопления данных, требуются два или три изотопных отношения, полученные для изотопов одного или более внутренних элементов-стандартов. Изотопы стандарта и аналита должны иметь различные массовые числа. Таким образом, когда изотопные отношения внутреннего стандарта и аналита измерены одновременно, они должны показать различные величины наклона зависимости дискриминации по массе. Это различие в величине эффекта дискриминации по массе является основанием для корректировки способом CAIS. Применение хемометрической техники CAIS, по мнению авторов способа, улучшает правильность и сходимость измерений изотопных отношений с приборами ICP-Q-MS до величин 0.20 - 0.02 отн. % и 0.37-0.05 отн. %, соответственно. Эти усовершенствования достигнуты без потери простоты и эффективности обычных измерений изотопных отношений с помощью квадрупольного ICP-MS.

Подход CAIS особенно полезен для определения изотопных отношений с использованием реальных растворов образцов, содержащих высокие матричные концентрации элементов, которые стимулируют развитие неспектральных матричных помех и, таким образом, являются причиной существенной погрешности в измерении изотопных отношений. Этот подход полезен также для определения изотопных отношений элемента, для которых отсутствуют сертифицированные стандартные образцы изотопного состава.

6.6. Практические рекомендации проведения корректировки дискриминации ионов по массе при изотопном анализе

Знание закономерностей поведения эффекта дискриминации по массе позволяет на основании вышеизложенного материала и рекомендаций работы [3] сформулировать несколько основных правил, необходимых для достижения высокой сходимости, повторяемости и правильности измерений изотопных отношений методом ICP-MS.

1. Переменный изотопный фон прибора должен быть снижен до возможного минимума.

2. Количество сопутствующих элементов (примесных и матричных) в изучаемых образцах и используемых для градуировки стандартах должно быть уменьшено применением соответствующих химических методов отделения до уровня следовых количеств - в общем случае их общая концентрация должна быть значительно меньшей, чем концентрация изучаемого элемента. Данное требование является наиболее критическим, когда величину дискриминации по массе определяют с применением внешнего стандарта. При этом следует учитывать, что даже малая концентрация элемента с высоким атомным весом значительно изменяет величину эффекта дискриминации по массе. Кроме того, отделение от сопутствующих элементов устраняет возможные изобарные помехи, которые не могут быть отделены из-за недостаточного спектрального разрешения прибора ICP-MS. Измерений содержания трех изотопов обычно бывает достаточно для проверки отсутствия изобарных помех, однако это не улучшает точность измерения изотопных отношений.

2. В случае оценки величины эффекта дискриминации по массе с использованием других элементов (например, Cu для Zn, Mo для Zr и др.), основное предположение о том, что эти два элемента испытывают дискриминацию по массе абсолютно одинаково, является достаточно спорным. Такое допущение, в общем случае, может привести к получению результатов, имеющих систематическую погрешность определения изотопных отношений, превышающую несколько

десятков млн$^{-1}$. Попытка задать некий, достаточно произвольный изотопный состав для элемента, применяемого при калибровке дискриминации по массе (например, для элементной пары Pb – Tl [220]), с целью уменьшения получаемой массовой дискриминации на измеряемых образцах, не имеет достаточного физического обоснования и приводит к снижению повторяемости при длительных измерениях (long-term error).

3. В принципе техника двойной изотопной добавки является наиболее подходящей для определения изотопного состава элементов с четырьмя или большим количеством изотопов (например, Fe или Zn). В большинстве случаев этот способ использует добавку изотопов с малой распространенностью в природе (таких как ^{67}Zn или ^{58}Fe). При этом подразумевается, что риск, обусловленный эффектами памяти от этих изотопов, должен быть тщательно взвешен в сравнении с дополнительной выгодой от увеличения точности за счет использования этого приема. Очевидно, что степень подобного риска выше в методе масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой по сравнению с термоионной масс-спектрометрией.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, результаты изучения большого объема публикаций, посвященных вопросу измерения изотопных отношений и эффекту дискриминации ионов изотопов по массе, в значительной степени определяющего точность этих измерений методом ICP-MS, позволяют на современном этапе заключить следующее.

1. Дискриминация по массе является фундаментальной инструментальной характеристикой метода масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой в любом приборном исполнении.
2. Вклад в эффект дискриминации по массе может вноситься каждым блоком прибора, контактирующим с компонентами пробы, и всеми процессами трансформации аналита от вводимого в прибор раствора пробы до регистрации ионного сигнала.
3. Основная доля эффекта дискриминации по массе возникает в плазме индуктивно связанного разряда при ионообразовании, а проявляется преимущественно при отборе плазменного потока в вакуумный интерфейс и транспортировке ионного пучка с большим объемным зарядом.
4. Состав пробы и концентрация самого аналита сильно влияют на величину эффекта дискриминации по массе.
5. Дискриминация по массе подвержена временному дрейфу.
6. Даже при условии минимизации всех составляющих эффекта дискриминации масс величина эффекта остается значительной,

особенно для легких элементов, и требует обязательной корректировки при измерении изотопных отношений и изотопных концентраций.

7. Для корректировки эффекта дискриминации по массе предложен ряд математических уравнений, из которых наиболее часто применяются линейное, степенное и экспоненциальное. На практике для описания зависимости коэффициентов дискриминации по массе обычно достаточно использовать полином второй степени.

8. Для получения приемлемой точности измерения изотопных отношений, даже при использовании конкретного прибора ICP-MS, пока не может быть предварительно задана единая, постоянная и достаточно точная математическая функция, описывающая функцию дискриминации по массе хотя бы в пределах узкой изотопной плеяды любого из изучаемых элементов (возможная “паспортная характеристика”).

9. Разработано несколько способов экспериментального проведения корректировки измеренных изотопных отношений на эффект дискриминации по массе. Способ воплощения применяемых способов зависит от изучаемого элемента, уровня приборного оснащения, набора стандартных образцов изотопного состава, имеющихся у экспериментатора, и метрологических требований, необходимых для решения конкретной задачи.

10. Современная аппаратура метода ICP-MS и разработанные приемы кор-ектировки влияния дискриминации по массе во многих случаях позволяют добиться точности измерений изотопных отношений, сравнимой с точностью результатов, достигаемых при использовании классического метода измерения изотопного состава – метода TIMS.

11. Необходимо тщательное исследование применимости способов корректировки дискриминации по массе при проведении изотопного анализа обогащенных изотопов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Inductively coupled plasma mass spectrometry / Ed. A. Montaser. New York: Wiley, 1998. 964 p.
2. Atomic spectrometry update. Atomic mass spectrometry / J.R. Bacon, J.S Crain, L. Van Vaeck, J.G. Williams // J. Anal. At. Spectrom. 2001. V. 16, № 6. P. 879 - 915.
3. Albarède F. Analytical methods for non-traditional isotopes / F. Albarède, B. Beard // Reviews in Mineralogy & Geochemistry. 2004. V. 55. P. 113 - 152.
4. Potential and limits of speciated isotope-dilution analysis for metrology and assessing environmental reactivity / M. Monperrus, E. Krupp, D. Amouroux, O.F.X. Donard, R.C. Rodriguez Martin-Doimeadios // Trends in Analyt. Chem. 2004. V. 23, № 3. P. 261 - 272.
5. Platzner I.T. Modern isotope ratio mass spectrometry / I.T. Platzner. John Wiley & Sons, 1999. 514 p.
6. Russ G. P. Osmium isotopic ratio measurements by inductively coupled plasma source mass spectrometry / G.P.Russ, J.M. Bazan, A.R. Date // Anal. Chem. 1987. V. 59. P. 984 - 989.
7. Crain J. S. Noise power spectral characteristics of an inductively coupled plasma mass spectrometry / J.S. Crain, R.S. Houk, D.E. Eckels // Anal. Chem. 1989. V. 61. P. 606 - 612.
8. Vaughan M. A. Ion trajectories through the input ion optics of an inductively coupled plasma – mass spectrometer / M.A. Vaughan, G. Horlick // Spectrochim. Acta. Part B. 1990. V. 45. P. 1301 - 1311.
9. Ross B.S. Alteration of the ion-optic lens configuration to eliminate mass-dependent matrix-interference effects in inductively coupled plasma-mass spectrometry / B.S. Ross, G.M. Hieftje // Spectrochim. Acta. Part B. 1991. V. 46. P. 1263 - 1273.
10. Turner P.J. Isotope ratio measurement by hexapole ICP-MS: mass bias effect / P.J. Turner // In “Applications of Plasma Source Mass Spectrometry” / Ed. G. Holland, A. N. Eaton. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 1991. P. 71 - 78.
11. Ketterer M.E. Verification of a correction procedure for measurement of lead isotope ratios by inductively coupled plasma mass spectrometry / M.E. Ketterer, M.J. Peters, P.J. Tisdale // J. Anal. At. Spectrom. 1991. V. 6. P. 439 - 443.
12. Ketterer M.E. Assessment of overall accuracy of lead isotope ratios determined by inductively coupled plasma mass spectrometry using batch quality control and the Youden two-sample method / M.E. Ketterer // J. Anal. At. Spectrom. 1992. V. 7. P. 1125 - 1129.
13. Walder A.J. Isotope ratio measurement of lead, neodymium and neodymium–samarium mixtures, hafnium and hafnium - lutetium mixtures with a double focusing multiple collector inductively coupled plasma mass

spectrometer / A.J. Walder, I. Platzner, P.A. Freedman // J. Anal. At. Spectrom. 1993. V.8, № 1. P. 19 - 23.
14. Isotope ratio measurement by inductively coupled plasma multiple collector mass spectrometry incorporating a high efficiency nebulization system / A.J. Walder, D. Koller, N.M. Reed, R.C. Hutton, P.A. Freedman // J. Anal. At. Spectrom. 1993. V. 8, № 7. P. 1037 - 1041.
15. Freydier R. Analyses by inductively coupled plasma mass spectrometry of Ba concentrations in water and rock samples. Comparison between isotope dilution and external calibration with or without internal standard / R. Freydier, B. Dupre // Europe J. Mass Spectrom. 1995. V. 1. P. 283 - 291.
16. Becker J.S. Precise and accurate isotope ratio measurements by ICP-MS / J.S. Becker, H.-J. Dietze // Fresenius J. Anal Chem. 2000. V. 368. P. 23 - 30.
17. Enhance measurements of long-lived actinides by inductively coupled plasma - mass spectrometry. Determination of selenium-79 in solutions of fission products / J.S. Crain, L.L. Smith, J.S. Yaeger, J.A. Alvarado // J. Radioanal. Nucl. Chem. 1995. V. 194. P. 133 - 138
18. Gregoire D.C. Application of ICP-MS in earth science studies / D.C. Gregoire // Progr. Anal. Atom. Spectrosc. 1989. V. 12. P. 433 - 452.
19. Faure G. Isotopes: principles and applications / G. Faure, T.M. Mensing // 3rd Edition. New York: John Wiley, 2004. 928 p.
20. New method for the measurement of osmium isotopes applied to a New Zealand Cretaceous / Tertiary boundary shale / F.E. Lichte, S.M. Wilson, R.R. Brooks, R.D. Reevers, J. Holzbecher, D.E. Ryan // Nature. 1986. V. 322. P. 816 - 817.
21. Halliday A.N. Application of multiple collector - ICPMS to cosmochemistry, geochemistry, and paleoceanography / A.N. Halliday, D.C. Lee, J.N. Christensen, M. Rehkamper, W. Yi, X. Luo, C.M. Hall, C.J. Ballentine, T. Pettke // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1998. V. 62. P. 919 - 940.
22. Pickhardt C. Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry for direct isotope ratio measurements on solid samples / C. Pickhardt, H.-J. Dietze, J.S. Becker // Internat. J. Mass Spectrometry. 2005. V. 242. P. 273 – 280.
23. Barry T.L. Hf isotopes from the Ninetyeast ridge / T.L. Barry, P.D. Kempton, A.D. Saunders // Goldschmidt 2002. Goldschmidt Conference Abstracts. Davos. 2002. P. A053.
24. Determination of long-lived radionuclides by inductively coupled plasma quadrupole mass spectrometry using different nebulizers / J.S. Becker, R.S. Soman, K.L. Sutton, J. Caruso, H.-J. Dietze // J. Anal. At. Spectrom. 1999. V. 14. P. 933 - 937.
25. Distribution and behaviour of ^{99}Tc, ^{237}Np, $^{239,240}Pu$ and ^{241}Am in the coastal and estuarine sediments of the Irish Sea / C.K. Kim, R. Morita,

Y. Seki, Y. Takaku, D.J. Ikeda, D.J. Assinder // J. Radioanal. Nucl. Chem. 1992. V. 156, № 1. P. 201 - 213.
26. Becker J.S. Nuclide analysis of an irradiated tantalum target of a spallation neutron source using high performance ion chromatography and inductively coupled plasma mass spectrometry / J.S. Becker, W. Kerl, H.-J. Dietze // Analytica Chimica Acta. 1999. V. 387. P. 145-154.
27. Alonso J.I.G. Determination of fission products and actinides by inductively coupled plasma mass spectrometry using isotope dilution analysis: a study of random and systematic errors / J.I.G. Alonso // Analytica Chimica Acta. 1995. V. 312, № 1. P. 57 - 78.
28. Sabe R. Challenges for achieving traceability of analytical measurements of heavy metals in environmental samples by isotopic dilution mass spectrometry / R. Sabe, G. Rauret // Trends in Analyt. Chem. 2004. V. 23, № 3. P. 273 - 280.
29. Zhu P. Calcium isotopes in the marine environment and the oceanic calcium cycle / P. Zhu // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1998. V. 62, № 10. P. 1691 -1698.
30. Yoshinaga J. Determination of mercury in biological and environmental samples by inductively coupled plasma mass spectrometry with the isotope dilution technique / J. Yoshinaga, M. Morita // J. Anal. At. Spectrom. 1997. V. 12, № 4. P. 417 – 420.
31. Gwiazda R. Improved lead isotope ratio measurements in environmental and biological samples with a double focussing magnetic sector inductively coupled plasma mass spectrometer (ICP-MS) / R. Gwiazda, D. Woolard, D. Smith // J. Anal. At. Spectrom. 1998. V. 13. P. 1233 – 1238.
32. Stürup S. High resolution inductively coupled plasma mass spectrometry for the trace determination of plutonium isotopes and isotope ratios in environmental samples / S. Stürup, H. Dahlgaard, S.C. Nielsen // J. Anal. At. Spectrom. 1998. V. 13, № 12. P. 1321 – 1326.
33. Rapid determination of Pu isotopes and atom ratios in small amounts of environmental samples by an on-line sample pre-treatment system and isotope dilution high resolution inductively coupled plasma mass spectrometry / C.-S. Kim, C.-K. Kim, J.-I.Lee, K.-G. Lee // J. Anal. At. Spectrom. 2000. V. 15, № 3. P. 247 – 255.
34. Determination of 236U/238U isotope ratio in contaminated environmental samples using different ICP-MS instruments / S.F. Boulyga, J.L. Matusevich, V.P. Mironov, V.P. Kudrjashov, L. Halicz, I. Segal, J.A. McLean, A. Montaser, J.S.Becker // J. Anal. At. Spectrom. 2002. V. 17, № 8. P. 958 – 964.
35. Boulyga S.F. Isotopic analysis of uranium and plutonium using ICP-MS and estimation of burn-up of spent uranium in contaminated environmental samples / S.F. Boulyga, J.S. Becker // J. Anal. At. Spectrom. 2002. V. 17, № 9. P. 1143 – 1147.

36. Izmer A.V. Determination of $^{129}I/^{127}I$ isotope ratios in liquid solutions and environmental soil samples by ICP-MS with hexapole collision cell / A.V. Izmer, S.F. Boulyga, J.S. Becker // J. Anal. At. Spectrom. 2003. V. 18, № 11. P. 1339 - 1345.
37. Determination of thallium in environmental samples by inductively coupled plasma mass spectrometry: comparison and validation of isotope dilution and external calibration methods / O. Mestek, R. Koplık, H. Fingerova, M. Suchanek // J. Anal. At. Spectrom. 2000. V. 15. P. 403 - 407.
38. Determination of plutonium concentration and its isotopic ratio in environmental materials by ICP-MS after separation using and extraction chromatography / Y. Muramatsu, S. Uchida, K. Tagami, S. Yoshida, T.J. Fujikawa // J. Anal. At. Spectrom. 1999. V. 14. P. 859 - 866.
39. The use of inductively coupled plasma mass spectrometry in the production of environmental certified reference materials / J.W. McLaren, B.A.J. Methven, J.W.H. Lam, S.S. Berman // Mikrochim. Acta. 1995. V. 119, № 3-4. P. 287-295.
40. Determination of cadmium in biological and environmental materials by isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry: effect of flow sample introduction methods / J.P.V. Mota, M.R.F. de la Campa, J.I.G. Alonso, A. Sanz-Medel // J. Anal. At. Spectrom. 1999. V. 14, № 2. P. 113 - 120.
41. Boulyga S.F. Direct determination of halogens in powdered geological and evironmental samples using isotope dilution laser ablation ICP-MS / S.F. Boulyga, K.G. Heumann // Internat. J. Mass Spectrom. 2005. V. 242, № 2-3. P. 291 - 296.
42. Resolving global versus local/regional Pu sources in the environment using sector ICP-MS / M.E. Ketterer, K.M. Hafer, C.L. Link, D. Kolwaite, J. Wilson, J.W. Mietelskic // J. Anal. At. Spectrom. 2004. V. 19. P. 241 – 245.
43. Feldmann J. Summary of a calibration method for the deteremination of volatile metal(loid) compounds in environmental gas samples by using gas chromatography inductively coupled plasma mass spectrometry / J. Feldmann // J. Anal. At. Spectrom. 1997. V. 12. P. 1069 - 1076.
44. Kenna T.C. Determination of plutonium isotopes and neptunium-237 in environmental samples by inductively coupled plasma mass spectrometry with total sample dissolution / T.C. Kenna // J. Anal. At. Spectrom. 2002. V. 17, № 11. P. 1471 – 1479.
45. Rodushkin I. Determination of trace metals in estuarine and sea-water reference materials by high resolution inductively coupled plasma mass spectrometry / I. Rodushkin, T. Ruth // J. Anal. At. Spectrom. 1997. V. 12. P. 1181 - 1185.
46. Rosland E. Direct determination of trace metals in sea-water by inductively coupled plasma mass spectrometry / E. Rosland, W. Lund // J. Anal. At. Spectrom. 1998. V.13, № 11. P. 1239 – 1244.
47. Augagneur S. Measurement of lead isotope ratios in wine by ICP-MS and its applications to the determination of lead concentration by isotope

dilution / S. Augagneur, B. Medina, F. Grousset // Fresenius J. Anal. Chem. 1997. V. 357. P. 1149 - 1152.
48. Almeida C.M.R. UV-irradiation and MW-digestion pre-treatment of Port wine suitable for the determination of lead isotope ratios by inductively coupled plasma mass spectrometry / C.M.R. Almeida, M. Teresa, S.D. Vasconcelos // J. Anal. At. Spectrom. 1999. V. 14. P. 1815 - 1821.
49. Precise determination of the strontium isotope ratios in wine by inductively coupled plasma sector field multicollector mass spectrometry (ICP-SF-MC-MS) / M. Barbaste, K. Robinson, S. Guilfoyle, B. Medina, R. Lobinski // J. Anal. At. Spectrom. 2002. V. 17, № 2. P. 135 – 137.
50. Application of strontium isotope abundance ratios measured by MC-ICP-MS for food authentication / G. Fortunato, K. Mumic, S. Wunderli, L. Pillonel, J.O. Bosset, G. Gremaud // J. Anal. At. Spectrom. 2004. V. 19. P. 227 – 234.
51. Vassileva E. Certification of trace elements amount contents in food matrices using isotope dilution mass spectrometry. Important analytical challenges / E. Vassileva, C.R. Quetel, P.D.P. Taylor // Winter 2003. European Winter Conference on Plasma Spectrochemistry (12-17 January 2003, Garmisch-Partenkirchen). Programme and abstracts of the scientific contributions. 2003. P. 336.
52. Park C.J. Determination of trace elements in rice flour by isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry / C.J. Park, J.K. Suh // J. Anal. At. Spectrom., 1997, V. 12. P. 573–577.
53. Becker J.S. Ultratrace and precise isotope analysis by double-focusing sector field inductively coupled plasma mass spectrometry / J.S. Becker, H.-J. Dietze // J. Anal. At. Spectrom. 1998. V. 13. P. 1057 - 1063.
54. Barnes R. Analytical plasma source mass spectrometry in biomedical research / R. Barnes // Fresenius J. Anal. Chem. 1996. V. 355. P. 433 - 441.
55. Applications of enriched stable isotope tracers in combination with isotope dilution GC-ICP-MS to study mercury species transformation in sea sediments during in situ ethylation and determination / L. Lambertsson, E. Lundberg, M. Nilsson, W. Frech // J. Anal. At. Spectrom. 2001. V. 16, № 11. P. 1296 – 1301.
56. Lee K.-H. Determination of mercury in urine by electrothermal vaporization isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry / K.-H. Lee, S.-J. Jiang, H.-W. Liu // J. Anal. At. Spectrom. 1998. V.13, № 11. P. 1227-1231.
57. Lee K.-H. Determination of cadmium and lead in urine by electrothermal vaporization isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry / K.-H. Lee, S.-H. Liu, S.-J. Jiang // Analyst. 1998. № 7. P. 1557-1560.
58. Determination of elements in biological and botanical materials by inductively coupled plasma atomic emission and mass spectrometry after

extraction with a tertiary amine reagent / J.A. Nobrega, Y. Gelinas, A. Krushevska, R.M. Barnes // J. Anal. At. Spectrom. 1997. V. 12, № 10. P. 1239 - 1242.

59. Accurate determination of iron, copper and zinc in human serum by isotope dilution analysis using double focusing ICP-MS / C.S. Muniz, G.J.M. Marchante, G.J.I. Alonso, A. Sanz-Mendel // J. Anal. At. Spectrom. 1999. V. 14. P. 1505 - 1510.

60. Speciation of essential elements in human serum using anion-exchange chromatography coupled to post-column isotope dilution analysis with double focusing ICP-MS / C.S. Muniz, J.M.M. Gayon, J.I.G. Alonso, A. Sanz-Medel // J. Anal. At. Spectrom. 2001. V. 16, № 6. P. 587 – 592.

61. Evans P. High accuracy analysis of low level sulfur in diesel fuel by isotope dilution high resolution ICP-MS, using silicon for mass bias correction of natural isotope ratios / P. Evans, C. Wolff-Briche, B. Fairman // J. Anal. At. Spectrom. 2001. V. 16. P. 964 - 969.

62. High-precision multi-element isotope dilution by HR-ICP-MS / M. Willbold, M. Amini, K.P. Jochum, B. Stoll, A.W. Hofmann // 2003 European Winter Conference on Plasma Spectrochemistry (12-17 January, 2003, Garmisch-Partenkirchen). Programme and abstracts of the scientific contributions. 2003. P.107.

63. Multi-element isotope dilution by HR-ICP-MS / M. Willbold, A.S. Gaab, M. Amini, B. Stoll, M. Seufert, I. Raczek, A.W. Hofmann, K.P. Jochum // Goldschmidt 2002. 12th Annual VM Goldschmidt Conference Incorporating ICOG X (August 18-23, 2002, Davos, Switzerland). P. A836. Режим доступа: http://www.the-conference.com/2002/gold2002.

64. Yoshinaga J. Determination of copper, zinc, cadmium and lead in a fish otolith certified reference material by isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry using off-line solvent extraction / J. Yoshinaga, M. Morita, J.S. Edmonds // J. Anal. At. Spectrom. 1999. V. 14, № 10. P. 1589 - 1592.

65. Ornemark U. Certification of the rubidium concentration in water materials / U. Ornemark, P.D.P. Taylor, P. De Bievre // J. Anal. Atom. Spectrom. 1997. V. 12. P. 567 – 572.

66. Li B. Determination of cerium, neodymium and samarium in biological materials at low levels by isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry / B. Li, Y. Sun, M. Yin // J. Anal. At. Spectrom. 1999. V. 14. P. 1843 – 1848.

67. Изотопный анализ изотопно-обогащенных веществ методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой / Б.А. Сермягин, А.И. Скориков, Л.Ю. Сычева, Е.С. Бородина // XVI Уральская конференция по спектроскопии (9 - 12 сентября 2003 г., Новоуральск): Тезисы докладов. Екатеринбург, 2003. С. 115 - 116.

68. Сермягин Б.А. Анализ изотопного состава изотопно-обогащенных веществ методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой / Б.А. Сермягин, Л.Ю. Кокарева, О.В. Ермакова // XVII Уральская конференция по спектроскопии (12 - 15 сентября 2005 г., Новоуральск): Тезисы докладов. Екатеринбург, 2005. С. 84 - 85.
69. Сермягин Б.А. Опыт работы масс-спектрометрической лаборатории при контроле качества продукции электромагнитного производства стабильных изотопов / Б.А. Сермягин, А.И. Скориков, Л.Н. Черепанов // Аналитика и контроль. 2002. Т. 6, № 3. С. 285 - 288.
70. Кащеев Н.А. Электромагнитное разделение изотопов и изотопный анализ / Н.А. Кащеев, В.А. Дергачев. М.: Энергоатомиздат, 1989. 166 с.
71. Ковалев И.Д. Высокочистые изотопно-обогащенные вещества и проблемы их аналитического контроля / И.Д. Ковалев, А.М. Потапов // Партнеры и конкуренты. 2000. № 11. С. 23 - 28.
72. Kovalev I.D. Laser mass-spectrometric isotope analysis of isotope enriched substances / I.D. Kovalev, A. M. Potapov, A.I. Suchkov // 2003 European Winter Conference on Plasma Spectrochemistry (Germany, 12 - 17 January 2003, Garmisch-Partenkirchen). Programme and abstracts of the scientific contributions. 2003. P. 357.
73. Изотопный анализ обогащенного ^{28}Si с использованием лазерной масс-спектрометрии / И.Д. Ковалев, К.Н. Малышев, А.М. Потапов, А.И. Сушков // Ж. аналитической химии. 2001. Т. 56, № 5. С. 437 - 442.
74. Кокарева Л.Ю. Анализ изотопного состава обогащенных изотопов бария методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой / Л.Ю. Кокарева, Б.А. Сермягин // XVII Уральская конференция по спектроскопии (12 - 15 сентября 2005 г., Новоуральск): Тезисы докладов. Екатеринбург, 2005. С. 85 - 87.
75. Ермакова О.В. Анализ изотопного состава обогащенных изотопов кальция методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой с применением “холодной” плазмы и синтетического стандарта изотопного состава для корректировки mass bias / О.В. Ермакова, Л.Ю. Кокарева, Б.А. Сермягин // XVII Уральская конференция по спектроскопии (12 - 15 сентября 2005 г., Новоуральск): Тезисы докладов. Екатеринбург, 2005. С. 87 - 88.
76. Ермакова О.В. Анализ изотопного состава обогащенных изотопов палладия методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой / О.В. Ермакова, Л.Ю. Кокарева, Б.А. Сермягин // XVII Уральская конференция по спектроскопии (12 - 15 сентября 2005 г., Новоуральск). Тезисы докладов. Екатеринбург, 2005. С. 89 - 90.
77. Electromagnetically separated (EM) stable isotope. Prices. Режим доступа: http://www.ornl.gov/sci/isotopes/catalog.htm.
78. Обогащенные стабильные изотопы (каталог) // ФГУП "Комбинат Электрохимприбор", г. Лесной. Режим доступа: http://www.ehp.ru.

79. Обогащенные стабильные изотопы (каталог) // Российский научный центр "Курчатовский институт", г. Москва. Режим доступа: http://www.kiae.ru.
80. Стабильные и радиоактивные изотопы (каталог) // ФГУП ПО "ЭХЗ", г. Зеленогорск. Режим доступа: http://www.ecp.ru.
81. Стабильные и радиоактивные изотопы (каталог) // Сибирский химический комбинат, г. Северск. Режим доступа: http://www.atomsib.ru.
82. Targets, research materials, and releated topics of hadron physics. Proceedings of the 17th World conference of the international nuclear target development society (Oktober 17 - 21, 1994, Bloomington, Indiana, USA) / Ed. W.R. Lozovski, H.J. Maier. North-Holland, 1995. 216 p. (Nuclear instruments and methods in physics research. Section A. 1995. V. 362, № 1).
83. Получение изотопно-чистого поликристаллического кремния и исследование его свойств / О.Н. Годисов, А.К. Калитеевский, В.И. Королев, Б.Я. Бер, И.Ю. Давыдов, М.А. Калитеевский, П.С. Копьев // Физика и техника полупроводников. 2001. Т. 35, №. 8. С. 913-916.
84. High-purity, isotopically enriched bulk silicon / J.W. Ager III, J.W. Beeman, W.L.Hansen, E.E. Hallera, I.D. Sharp, C. Liao, A. Yang, M.L.W. Thewalt, H. Riemann // Lawrence Berkeley National Laboratory (University of California, University of California). 2004. Paper LBNL-56640 Electronic Materials Program.
85. Изотопы. Свойства, получение, применение / под. ред. В.Ю. Баранова. М.: Физматлит, 2005. Т.1 - 598 с.; Т.2 - 727 с.
86. Atomic weights of the elements: review 2000 / J.R. De Laeter, J.K. Bohlke, P. De Bievre, H. Hidaka, H.S. Peiser, K.J.R. Rosman, P.D.P. Taylor // Pure Appl. Chem. 2003. V. 75, № 6. P. 683 – 800.
87. Представление результатов химического анализа (рекомендации ИЮПАК, 1994) // Рекомендации и номенклатурные правила ИЮПАК по химии. М.: Наука, 2004. С. 110 - 126.
88. ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Ч. 1. Основные положения и определения. М. Изд-во стандартов, 2002.
89. Представление результатов химического анализа (рекомендации IUPAC 1994 г.) // Ж. аналитической химии. 1998. Т. 53, № 9. С. 999 - 1008.
90. Титаева Н.А. Ядерная геохимия / Н.А. Титаева. М.: Изд-во МГУ, 2000. 336 с.
91. Precision and accuracy in isotope ratio measurements by plasma source mass spectrometry / K.G. Heumann, S.M. Gallus, G. Radlinger, J. Vogl // J. Anal. At. Spectrom. 1998. V. 13. P. 1001 - 1008.
92. Jakubowski N. Sector field mass spectrometers in ICP-MS / N. Jakubowski, L. Moens, F. Vanhaecke // Spectrochim. Acta. Part B. 1998. V. 53, № 13. P. 1739 - 1763.

93. High-precision Cu and Zn isotope analysis by plasma source mass spectrometry. Part 1. Spectral interferences and their correction / T.F.D. Mason, D.J. Weiss, M. Horstwood, R.R. Parrish, S.S. Russell, E. Mullane, B.J. Coles // J. Anal. At. Spectrom. 2004. V. 19. P. 209 -217; Part 2. Correcting for mass discrimination effects // J. Anal. At. Spectrom. 2004. V. 19. P. 218 - 226.
94. Separation of Fe from whole blood matrix for precise isotopic ratio measurements by MC-ICP-MS: a comparison of different approaches / A. Stenberg, D. Malinovsky, I. Rodushkin, H. Andren, C. Ponter, B. Ohlander, D.C. Baxter // J. Anal. At. Spectrom. 2003. V. 18, № 1. P. 23 - 28.
95. Performance of high resolution MC-ICP-MS for Fe isotope ratio measurements in sedimentary geological materials / D. Malinovsky, A. Stenberg, I. Rodushkin, H. Andren, J. Ingri, B. Ohlander, D.C. Baxter // J. Anal. At. Spectrom. 2003. V. 18, № 7. P. 687 – 695.
96. Becker H. High-precision Ru isotopic measurements by multi-collector ICP-MS / H. Becker, C. Dalphe, J. Walker // Analyst. 2002. V.127, № 6. P. 775 - 780.
97. An ICP-MS methodology using a combined high-resolution/multi-collector detector system for the measurement of total zinc and zinc isotope ratios in faecal samples from a human nutrition study / C. Ingle, N. Langford, L. Harvey, J.R. Dainty, C. Armah, S. Fairweather-Tait, B. Sharp, M. Rose, H. Crews, J. Lewis // J. Anal. At. Spectrom. 2002. V. 17, № 11. P. 1502 - 1505.
98. Nishio Y. Accurate and precise lithium isotopic determinations of igneous rock samples using multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry / Y. Nishio, S. Nakai // Analytica Chimica Acta. 2002. V. 456. P. 271-281.
99. Woodhead J. A simple method for obtaining highly accurate Pb isotope data by MC-ICP-MS / J. Woodhead // J. Anal. At. Spectrom. 2002. V. 17, № 10. P. 1381 - 1385.
100. Lithium isotopic measurements: MS technique and results for Reference Materials / W. McDonough, F.-T. Teng, R. Rudnick, C. Dalpe, P. Tomascak // Atlanta 2002. 3rd International Conference on High Resolution Sector Field ICPMS (Atlanta, Georgia. October 2nd - 5th, 2002). Abstracts with Program. 2002, P. 21.
101. Blusztajn J. High precision Pb isotope analysis with the NEPTUNE / J. Blusztajn, L. Ball, S.R. Hart // Atlanta 2002. 3rd International Conference on High Resolution Sector Field ICPMS (Atlanta, Georgia. October 2nd - 5th, 2002). Abstracts with Program. 2002, P. 2.
102. In situ high precision isotope ratio measurement: isobaric interference and mass fractionation corrections using a MC-ICPMS / N. Pearson, W. Griffin, S. Jackson, S. O'Reilly // Atlanta 2002. 3rd International Conference on High Resolution Sector Field ICPMS (Atlanta, Georgia. October 2nd - 5th, 2002). Abstracts with Program. 2002. P. 1.

103.You C.F. Precise boron isotopic analysis by negative thermal ionization mass spectrometry / C.F. You, J.S. Shen, T. Lee // J. National Cheng Kung University, Science, Engineering and Medicine Science Section. 1999. № 34. P. 1 - 11.
104. Bickle M.J. Measurement of lithium isotopic ratios as lithium tetraborate ions / M.J. Bickle, H.J. Chapman, C.F. You // Internat. J. Mass Spectrom. 2000. V. 202, № 1-3. P. 273 - 282.
105. James R.H. The lithium isotope composition of international rock standarts / R.H. James, M.R. Palmer // Chem. Geol. 2000. V. 166, № 3-4. P. 319 - 326.
106. Datta B.P. Error-systematics of determining elemental isotopic abundance ratios by the molecular ion beam method: a case study for the simultaneous isotopic analysis of lithium and boron as $Li_2BO_2^+$ / B.P. Datta // Rapid Commun. Mass Spectrom. 2000. V. 14. № 8. P. 696 - 705.
107. Datta B.P. Error-systematics of determining simultaneously the isotopic abundance ratios of natural lithium and natural boron as $Li_2BO_2^+$ / B.P. Datta // Rapid Commun. Mass Spectrom. 2000. V. 14. № 8. P. 706 - 718.
108. Datta B.P. Error-systematics of determining simultaneously the $^6Li/^7Li$ and the $^{10}B/^{11}B$ abundance ratios as $Li_2BO_2^+$: considerations for analyte elements of varying isotopic abundance patterns / B.P. Datta // Rapid Commun. Mass Spectrom. 2000. V. 14, № 17. P. 1571 - 1585.
109. Investigation of characteristics of non-reductive thermal ion emission of various graphites in thermal ionization mass spectrometry / Y.K. Xiao, H.Z. Wei, Y.M. Zhou, Y.H. Wang, W.G. Liu // Analytica Chimica Acta. 2000. V. 420, № 1. P. 95-101.
110. Misawa K. Magnesium isotopic fractionations in barred olivine chondrules from the Allende meteorite / K. Misawa, T. Fujita // Meteoritics & Planetary Science. 2000. V. 35, № 1. P. 85 - 95.
111. Midwood A.J. Use and analysis by thermal ionization mass spectrometry of ^{26}Mg and ^{41}K to assess mineral uptake in Scots pine (*Pinus sylvestris L.*) / A.J. Midwood, M.F. Proe, J.J. Harthill // Analyst. 2000. V. 125, № 3. P. 487 - 492.
112. Gladyshewski L. The isotope fractionation of potassium impurities in surface ionization / L. Gladyshewski // Isotopenpraxis. 1984. V. 20, № 5. P. 191 - 193.
113. Gladyshewski L. Fractionation effect in thermoionic emission of lithium isotopes / L. Gladyshewski, A. Nagnajewicz // Isotopenpraxis. 1979. V. 15, № 4. P. 104 - 105.
114. Begley I.S. Characterisation and correction of instrumental bias in inductively coupled plasma quadrupole mass spectrometry for accurate measurement of lead isotope ratios / I.S. Begley, B. Sharp // J. Anal. At. Spectrom. 1997. V.12, № 4. P. 395 - 402.

115. Inductively coupled plasma mass spectrometry determination of lead isotopes / T.A. Hinners, E.M. Heithmar, M.T. Spittler, J.M. Henshaw // Anal. Chem. 1987. V. 59. P. 2658 - 2662.
116. Nonspectroscopic interelement interferences in inductively coupled plasma mass spectrometry / G.R. Gillson, D.J. Douglas, J.E. Fulford, K.W. Halligan, S.D. Tanner // Anal. Chem. 1988. V. 60. P. 1472 - 1474.
117. Döring T. Determination of lead concentrations and isotope ratios in recent snow samples from high alpine sites with a double focusing ICP-MS / T. Döring, M. Schwikowski, H.W. Gäggeler // Fresenius J. Anal. Chem. 1997. V. 359. P. 382 – 384.
118. Longerich H.P. Determination of lead isotope ratios by inductively coupled plasma - mass spectrometry (ICP-MS) / H.P. Longerich, B.J. Fryer, D.F. Strong // Spectrochim. Acta. Part B. 1987. V. 42. P. 39 - 48.
119. Sources of mass bias and isotope ratio variation in multicollector ICP-MS: optimization of instrumental parameters based on experimental observations / H. Andren, I. Rodushkin, A. Stenberg, D. Malinovsky, C. Douglas, D.C. Baxter // J. Anal. At. Spectrom. 2004. V. 19. P. 1217 - 1224.
120. Mass bias dependence on sampling depth / H. Andren, A. Stenberg, D. Malinovsky, K. Nord, D.C. Baxter, I. Rodushkin // 2004 Winter Conference on Plasma Spectrochemistry (January 5 - 10, 2004, Fort Lauderdale, Florida). Poster.
121. Степанов А.И. Особенности определения изотопных отношений с использованием масс-спектрометра с индуктивно-связанной плазмой HP-4500 / А.И. Степанов, Г.И. Рамендик, Е.В. Фатюшина // Заводская лаборатория. 2000. Т. 66, № 5. С. 3 - 7.
122. Xie Q. Isotope ratio measurement by hexapole ICP-MS: mass bias effect, precision and accuracy / Q. Xie, R. Kerrich // J. Anal. At. Spectrom. 2002. V. 17. P. 69 - 74.
123. Isotope ratio and isotope dilution measurements using axial inductively coupled plasma time of flight mass spectrometry / Emteborg H., X. Tian, Ostermann M., Berglund M., Adams F.C. // J. Anal. At. Spectrom. 2000. V. 15. P. 239 - 246.
124. NEPTUNE. High resolution multicollector ICP-MS. ThermoFinnigan. 2002. 12 p.
125. Wieser M.E. The development of multiple collector mass spectrometry for isotope ratio measurements / M.E. Wieser, J.B. Schwieters // Internat. J. Mass Spectrometry. 2005. V. 242. P. 97 - 115.
126. Mallet A. Mass Spectrometry Glossary of Terms / A. Mallet // University of Greenwich, London. Режим доступа: http://www.spectroscopynow.com/coi/cda/detail.cda?id=10122&type=EducationFeature&chId=4&page=1.
127. Todd J.F.J. IUPAC recommendations for terms for use in mass spectrometry / J.F.J. Todd // Pure and Applied Chemistry. 1991. V. 63. P. 1541-1566.

128. Herbert C.G. Mass spectrometry basics / C.G. Herbert, R.A.W. Johnstone. Boca Raton, London, New York, Washington: CRC Press, 2003. 474 p.
129. Xu J.Q. Aerosol static electrification and its effects in inductively coupled plasma spectroscopy / J.Q. Xu, D. Balik, G.R. Agnes // J. Anal. At. Spectrometry. 2001. V. 16, № 7. P. 715 -723.
130. Грин Х. Аэрозоли – пыли, дымы и туманы / Х. Грин, В. Лейн. Л.: Химия, 1972. 427 с.
131. Interference effects from aerosol ionic redistribution in analytical atomic spectrometry / J.A. Borowiec, A.W. Boorn, J.H. Dillard, M.S. Cresser, R.F. Browner // Anal. Chem. 1980. V. 52. P. 1054 - 1059.
132. Vanhaecke F. "Zone model" as an explanation for signal behaviour and non-spectral interferences in inductively coupled plasma mass spectrometry / F. Vanhaecke, R. Dams, C. Vandercasteele // J. Anal. At. Spectrom. 1993. V. 8, № 3. P. 433 - 438.
133. McDonough W.F. In situ, multiple-multiplier, laser ablation ICP-MS measurement of boron isotopic composition (d11B) at the nanogram level / W.F. McDonough, R.L. Rudnick, I. Horn // Ninth Annual V. M. Goldschmidt Conference. 7664.pdf
134. In situ, multiple-multiplier, laser ablation ICP-MS measurement of boron isotopic composition (d11B) at the nanogram level / P.J. Le Roux, S.B. Shirey, L. Benton, E.H. Hauri, T.D. Mock // Chem. Geol. 2004. V.203, № 1-2. P. 123 - 138.
135. Precise measurement of ion ratios in solid samples using laser alation a twin quadrupole inductively coupled plasma mass spectrometer / L.A. Allen, J.J. Leach, H.-M. Pang, R.S. Houk // J. Anal. At. Spectrom. 1997. V. 12. P. 171-176.
136. In situ Sr isotopic analysis by laser ablation / J.N. Christensen, A.N. Halliday, D.-C. Lee, C.M. Hall // Earth Planet. Sci. Lett. 1995. V. 136, № 1-2, P. 79 - 85.
137. Hirata T. Improvements in precision of isotopic ratio measurements using laser ablation-multiple collector-ICP-mass spectrometry: reduction of changes in measured isotopic ratios / T. Hirata, Y. Hayano, T. Ohno // J. Anal. At. Spectrom. 2003. V. 18, № 10. P. 1283 - 1288.
138. Hirata T. In-situ isotopic ratio analysis of iron using laser ablation-multiple collector-inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-MC-ICP-MS) / T. Hirata, T. Ohno // J. Anal. At. Spectrom. 2001. V. 16, № 5. P. 487 - 491.
139. Young E.D. Mg isotope heterogeneity in the Allende meteorite measured by UV laser ablation MC-ICP-MS and comparison with O isotopes / E.D. Young // Geochim. et Cosmochim. Acta. 2002. V. 66, № 4. P. 683 - 698.
140. Hirata T. In-situ osmium isotope ratio analyses of irodosmines by laser ablation-multiple collector-inductively coupled plasma mass spectrometry / T. Hirata, M. Hattori // Chem. Geol. 1998. V. 144, № 3-4. P. 269 - 280.

141. In situ measurement of Re-Os isotopes in mantle sulfides by laser ablation multicollector-inductively coupled plasma mass spectrometry: analytical methods and preliminary results / N.J. Pearson, O. Alard, W.L. Griffin, S.E. Jackson, S.Y. O'Reilly // Geochim. et Cosmochim. Acta. 2002. V. 66, № 6. P. 1037-1050.
142. Precise isotope ratio determination of common Pb using quadrupole LA-ICP-MS with optimized laser sampling conditions and a robust mixed-gas plasma / S.A. Crowe, B.J. Fryer, I.M. Samson, J.E. Gagnon // J. Anal. At. Spectrom. 2003. V. 18. P. 1331 - 1338.
143. Direct determination of lead isotope ratios by laser ablation inductively coupled plasma-quadrupole mass spectrometry in lacustrine sediment cores / S. Aries, M. Motelica-Heino, R. Freydier, T. Grezes, M. Polvé // Geostandards Newsletter: The J. of Geostandards and Geoanalysis. 2001. V. 25, № 2-3. P. 387 - 398.
144. Scott D.J. Comparison of TIMS (U-Pb) and laser ablation microprobe ICP-MS (Pb) techniques for age determination of detrital zircons from Paleoproterozoic metasedimentary rocks from northeastern Laurencia, Canada, with tectonic implications / D.J. Scott, G. Gauthier // Chem. Geol. 1996. V. 131, №1-4. P. 127 - 142.
145. Tiepolo M. In situ Pb geochronology of zircon with laser ablation-inductively coupled plasma-sector field mass spectrometry / M. Tiepolo // Chem. Geol. 2003. V.199, №1-2. P. 159 - 177.
146. Lead isotope ratio measurements in geological glasses by laser ablation – sector field – ICP mass spectrometry / K.P. Jochum, B. Stoll, K. Herwig, M. Amini, W. Abouchami, A.W. Hofmann // Internat. J. Mass Spectrom. 2005. V. 242, № 2-3. P. 281 - 289.
147. Lead isotope ratio measurement of NIST 610 glass by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry / A.J. Walder, I.D. Abell, I. Platzner, P.A. Freedman // Spectrochim. Acta. Part B. 1993. V. 48, № 3. P. 397 - 402.
148. Laser ablation-inductively coupled plasma-dynamic reaction cell-mass spectrometry (LA-ICP-DRC-MS) for the determination of Pt, Pd and Rh in Pb buttons obtained by fire assay of platiniferous ores / F. Vanhaecke, M. Resano, E. Garcia-Ruiz, L. Balcaen, K.R. Koch, K. McIntosh // J. Anal. At. Spectrom. 2004. V.19, № 5. P. 632 - 637.
149. Mason P.R.D. A new method for in-situ high precision sulfur isotope ratio measurements by laser ablation multiple collector ICP-MS / P.R.D. Mason, C.-J. de Hoog, S. Meffan-Main // Ninth Annual V.M. Goldschmidt Conference (Lunar and Planetary Institute, Houston). 1999. LPI Contribution N.971, P. 188. Режим доступа: http://www.geo.uu.nl/Research/Petrology/ papers.html.
150. Investigation of Sr isotope ratios in prehistoric human bones and teeth using laser ablation ICP-MS and ICP-MS after Rb/Sr separation /

T. Prohaska, C. Latkoczy, G. Schultheis, M. Teschler-Nicola, G. Stingeder // J. Anal. At. Spectrom. 2002. V. 17, № 8. P. 887 - 891.
151. High-precision in situ 238U-234U-230Th isotopic analysis using laser ablation multiple-collector ICP-MS / C.H. Stirling, D.C. Lee, J.N. Christensen, A.N. Halliday // Geochim. et Cosmochim. Acta. 2000. V. 64, № 21. P. 3737 - 3750.
152. Seltzer M.D. Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry measurement of isotope ratios in depieted uranium soils / M.D. Seltzer // Appl. Spectrosc. 2003. V. 57, № 9. P. 1173 - 1177.
153. Determination of uranium isotopic ratios in biological samples using laser ablation inductively coupled plasma double focusing sector field mass spectrometry with cooled ablation chamber / M.V. Zoriy, M. Kayser, A. Izmer, C. Pickhardt, J.S. Becker // Internat. J. Mass Spectrom. 2005. V. 242, № 2-3. P. 297 - 302.
154. Hirata T. In-situ precise isotopic analysis of tungsten using laser ablation multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-MC-ICP-MS) with time resolved data acquisition / T. Hirata // J. Anal. At. Spectrom. 2002. V. 17, № 3. P. 204 - 210.
155. Hirata T. Isotopic analysis of zirconium using enhanced sensitivity-laser ablation-multiple collector-inductively coupled plasma mass spectrometry / T. Hirata, T. Yamaguchi // J. Anal. At. Spectrom. 1999. V. 14, № 9. P. 1455 - 1459.
156. Hirata T. Determination of Zr isotopic composition and U-Pb ages for terrestrial and extraterrestrial Zr-bearing minerals using laser ablation-inductively coupled plasma mass spectrometry: implications for Nb-Zr isotopic systematics / T. Hirata // Chem. Geol. 2001. V. 176, № 1-4. P. 323 - 342.
157. Jackson S.E. The nature and sources of laser induced isotopic fractionation in laser ablation – multicollector - inductively coupled plasma-mass spectrometry / S.E. Jackson, D. Gunther // J. Anal. At. Spectrom. 2003. V. 18, № 3. P. 205 - 212.
158. Koler J. Present trends and the future of zircon in geochronology: laser ablation ICPMS / J. Koler, P.J. Sylvester // Reviews in Mineralogy and Geochemistry. 2003. V. 53. P. 243-275.
159. Douglas D.J. Fundamental considerations in ICPMS / D.J. Douglas, S.D. Tanner // In “Inductively coupled plasma mass spectrometry” / Ed. Montaser A. New York: Wiley, 1998. P. 656 - 666.
160. Marechal C.N. Precise analysis of copper and zinc isotopic compositions by plasma-source mass spectrometry / C.N. Marechal, P. Telouk, F. Albarede // Chem. Geol. 1999. V. 156, № 1-4. P. 251 - 273.
161. Non-spectral interferences encountered with a commercially available high resolution ICP-mass spectrometer / F. Vanhaecke, J. Riondato, L. Moens, R. Dams // Fresenius J. Anal. Chem. 1996. V. 355, № 3/4. P. 397 - 400.

162. Douglas D.J. Gas dynamics of the inductively coupled plasma mass spectrometry interface / D.J. Douglas, J.B. French // J. Anal. At. Spectrom. 1988. V. 3. P. 743 - 747.
163. Holliday A.E. Spatial profiling of analyte signal intensities in inductively coupled plasma mass spectrometry / A.E. Holliday, D. Beauchemin // Spectrochim. Acta. Part B. 2004. V. 59, № 3. P. 291 - 311.
164. Stewart I.I., Olesik J.W. Time-resolwed management with single droplet introduction to investigate space-charge effects in plasma mass-spectrometry / I.I. Stewart, J.W. Olesik // J. Am. Soc. Mass Spectrom. 1999. V. 10, № 2. P. 159 - 174.
165. Rehkamper M. Accuracy and long-term reproducibility of lead isotopic measurements by multiple-collector inductively coupled plasma mass spectrometry using an external method for correction of mass discrimination / M. Rehkamper, A.N. Halliday // Internat. J. Mass Spectrom. 1998. V. 181, № 1-3. P. 123 - 133.
166. A new variable dispersion double-focusing plasma mass spectrometer with performance illustrated for Pb isotopes / N.S. Belshaw, P.A. Freedman, R.K. O'Nions, M. Frank, Y. Guo // Internat. J. Mass Spectrom. 1998. V. 181, № 1-3. P. 51 - 58.
167. Collerson K.D. Accurate and precise isotopic ratio measurements of NBS 981 lead by multiple collector inductively coupled plasma mass spectrometry: Why are the ratios different from thermal ionization mass spectrometry measurements? / K.D. Collerson, Z.A. Palacz // Ninth Annual V. M. Goldschmidt 1999 (August 22-27, 1999. Cambridge, Massachusetts). Режим доступа: http://www.lpi.usra.edu/meetings/gold99/pdf/7213.pdf.
168. Vance D. Precise Pb isotope analysis by multiple collector ICPMS: long-term reproducibility and comparison with double spike measurements / D. Vance, P. van Calsteren // Ninth Annual V. M. Goldschmidt Conference “Goldschmidt 1999” (August 22-27, 1999. Cambridge, Massachusetts). Режим доступа: http://www.lpi.usra.edu/meetings/gold99/pdf/7455.pdf.
169. Yin Q.Z. Origin of short-lived nuclides in the early solar system and application to early planetary differentiation processes / Q.Z. Yin, S.B. Jacobsen // LPSC XXIX. The 29th Lunar and Planetary Sciences Conference (March 16 – 20, 1998, Houston, Texas). CD-ROM, #1802. 1998.
170. Yin Q.-Z. Plasma centrifuge and isotopic fractionation in MC-ICP-MS / Q.-Z. Yin, C.-T. Lee // Goldschmidt 2000 (September 3 - 8, 2000, Oxford, UK). J. of Conference Abstracts. 2000. V. 5, № 2. P. 1113. Режим доступа: http://www.the-conference.com/JConfAbs/5/Gold_ind.html.
171. Slepian J. Failure of the ionic centrifuge prior to the ionic expander / J. Slepian // J. Appl. Phys. 1995. V. 26, № 10. P. 1283.
172. Heilman J. Accurate determination of sulfur in gasoline and releated fuel samples using isotope dilution ICP-MS with direct sample injection and microwave-assisted digestion / J. Heilman, S.F. Boulyga, K.G. Heumann // Anal. Bioanal. Chem. 2004. V. 380. P. 190 - 197.

173. Russ G.P. Isotopic ratio measurements with an inductively coupled plasma source mass spectrometer / G.P. Russ, J.M. Bazan // Spectrochim. Acta. Part B. 1987. V. 42. P. 49 - 62.
174. Tanner S.D. Space charge in ICP-MS: calculations and implications / S.D. Tanner // Spectrochim. Acta. Part B. 1992. V. 47, № 6. P. 809 - 823.
175. Burgoyne T.W. Space charge evaluation in a plasma-sources mass spectrograph / T.W. Burgoyne, G.M. Hieftje, R.A. Hites // Anal. Chem. 1997. V. 69. P. 485 - 489.
176. Lead isotopic analyses of NIST standard reference materials using multiple collector inductively coupled plasma mass spectrometry coupled with a modified external correction method for mass discrimination effect / T. Hirata // Analyst. 1996. V. 121, № 10. P. 1407 -1412.
177. A short comparison of quadrupole and multicollector ICP-MS for the measurement of Ca absorption in nutritional studies using the dual tracer technique / P. Kastenmayer, C.H. Lausanne, J. Hoogewerff, U.K Norwich // 2003 European Winter Conference on Plasma Spectrochemistry (12-17 January, 2003, Garmisch-Partenkirchen). Programme and abstracts of the scientific contributions. 2003. P. 350.
178. Слободенюк Г.И. Квадрупольные масс-спектрометры / Г.И. Слободенюк. М. Атомиздат, 1974. 272 с.
179. Xie Q. Optimization of operating conditions for improved precision of zirconium and hafnium isotope ratio measurement by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) / Q. Xie, R. Kerrich // J. Anal. At. Spectrom. 1995. V. 10, № 2. P. 99 - 104.
180. Beauchemin D. Study of the effects of concomitant elements in inductively coupled plasma mass spectrometry / D. Beauchemin, J.W. McLaren, S.S. Berman // Spectrochim. Acta. Part B. 1987. V. 42, № 3. P. 467 - 490.
181. Aggarwal J.K. Boron isotope analysis by single focussing multiple collector ICP-MS / J.K. Aggarwal, K. Mezger // Institut fur Mineralogie, Universitat Munster, Germany. Режим доступа: http://www.crpg.cnrs-nancy.fr/NEWS/Geoanalysis-2000/aggarwal.pdf.
182. Aggarwal J.K. Precise and accurate determination of boron isotope ratios / J.K. Aggarwal, K. Mezger, E. Pernicka. Режим доступа: http:// www.uni-muenster.de/Mineralogie/ personen/mezgerarticles.html.
183. Meffan-Main S. Measurement of $^{11}B/^{10}B$ ratios using the IsoProbe multi-collector ICP-MS system and the new *PFA-50 microflow nebulizer / S. Meffan-Main, Z. Palacz // Application Brief AB 11 and 12. Manchester, UK: Micromass Ltd. 1999. 5 p.
184. Palacz Z. Multicollector magnetic sector ICPMS with a HEXAPOLE interface / Z. Palacz, S. Meffan-Main // J. of Conference Abstracts. 1999. V. 4, № 1 (Symposium O09. Geochronology and Isotope Geology. Strasbourg. 1999). D O09 : 3B/27 : H3.

185. Ion optics of multi-collector ICP-MS systems for precise and accurate isotope ratio measurement / P.J. Turner, T.O. Merren, J. Speakman, R.C. Haines, Z. Palacz, S. Meffan-Main // Technical Note 403. Manchester, UK: Micromass Ltd., 2000. 11 p.
186. Instrumentation for low - and high - resolution ICPMS / P.J. Turner, D.J. Mills, E. Schroder, G. Lapitajs, G. Jung, L.A. Iacone, D.A. Haydar, A. Monta-ser // In “Inductively coupled plasma mass spectrometry” / Ed. A. Montaser. New-York: Wiley-VCH, 1998. P. 421 - 501.
187. Performance characteristics of inductively coupled plasma mass spectrometry with high mass resolution / I. Feldmann, W. Tittes, N. Jakubowski, D. Stuewer, U.J. Giessmann // J. Anal. At. Spectrom. 1994. V. 9, № 9. P. 1007 - 1014.
188. Validation of the analytical linearity and mass discrimination correction model exhibited by a multiple collector inductively coupled plasma mass spectrometer by means of a set of synthetic uranium isotope mixtures / P.D.P. Taylor, P. De Bievre, A.J. Walder, A. Entwistle // J. Anal. At. Spectrom. 1995. V. 10, № 5. P. 395 - 398.
189. Palacz Z. Ultra-high precision neodymium isotope ratio measurements using the Micromass Isoprobe, the single focussing inductively coupled plasma source mass spectrometer (ICP-MC-MS) / Z. Palacz // European Union of Geosciences 2001 (Strasbourg, France, 8 -12 April, 2001). Poster. 2001.
190. High-temperature mass spectrometry: instrumental techniques, ionization cross-sections, pressure measurements, and thermodynamic data (IUPAK Technical Report) / J. Drowart, C. Chatillon, J. Hastie, D. Bonnell // Pure Appl. Chem. 2005. V. 77, № 4. P. 683 - 737.
191. Сысоев А.А., Чупахин М.С. Введение в масс-спектрометрию / А.А. Сысоев, М.С. Чупахин. М.: Атомиздат, 1977. 302 с.
192. Palmer G.H. Масс-спектрометрия твердой фазы высокой чувствительности / G.H. Palmer // Успехи масс-спектрометрии / под ред. Дж. Д. Уолдрона. М.: Изд-во иностранной литературы. 1963. С. 95 - 106.
193. High precision measurement of germanium isotope ratio variations by multiple collector-inductively coupled plasma mass spectrometry / A. Galy, C. Pomius, J.A. Day, O.S. Pokrovsky, J. Schott // J. Anal. At. Spectrom. 2003. V. 18, № 2. P. 115 - 119.
194. High-precision measurement of magnesium isotopes by multiplecollector inductively coupled plasma mass spectrometry / A. Galy, N.S. Belshaw, L. Halicz, R.K.J. O’Nions // Internat. J. Mass Spectrom. 2001. V. 208. P. 89 - 98.
195. Effect of alkali metals on the accuracy of isotope ratio measurement of uranium / M. Magara, T. Sakakibara, S. Kurosawa, M. Takahashi, S. Sakurai, Y. Hanzawa, F. Esaka, K. Watanabe, S. Usuda // J. Anal. At. Spectrom. 2002. V. 17, № 9. P. 1157 - 1160.

196. Mass discrimination in dynamic reaction cell (DRC)-ICP-mass spectrometry / F. Vanhaecke, L. Balcaen, I. Deconinck, I. De Schrijver, C.M. Almeida, L. Moens // J. Anal. At. Spectrom. 2003. V. 18. P.1060 - 1065.
197. High precision lead isotope ratio measurements by multicollector-ICP-MS in variable matrices / S. Ehrlich, Z. Karpas, L. Ben-Dor, L. Halicz // J. Anal. At. Spectrom. 2001. V. 16. P. 975 - 977.
198. Rehkamper M. Investigation of matrix effects for Pb isotope ratio measurements by multiple collector ICP-MS: verification and application of optimized analytical protocols / M. Rehkamper, K. Metzger // J. Anal. At. Spectrom. 2000. V. 15, № 11. P. 1451 - 1460.
199. Platzner I. Isotope-ratio measurements of lead in NIST standard reference materials by multiple-collectors inductively coupled plasma mass spectrometry / I. Platzner, S. Ehrlich, L. Halicz // Fresenius J. Anal. Chem. 2001. V. 370, № 5. P. 624 - 628.
200. High precision iron isotope measurements of meteoritic material by cold plasma ICP-MS / K. Kehm, E.H. Hauri, C.M. Alexander, R.W. Carlson // Geochim. et Cosmochim. Acta. 2003. V. 67, № 15. P. 2879 - 2891.
201. Volkening J. Multi-element isotope ratio measurement of transition metals by thermal ionisation mass spectrometry / J. Volkening, K.J. Heumann // “Adv. Mass Spectrometry”. 10th Int. Conf. (9 - 13 Sept., 1985, Swansea). Part. B. Chichester, 1986. P. 1059-1060.
202. Carlson R.W. Matrix induced isotopic mass fractionation in the ICP-MS / R.W. Carlson, E.H. Hauri, C.M.O’D. Alexander // Plasma Source Mass Spectrometry: The New Millenium / Ed. J. G. Holland, S.D. Tanner. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2001. P. 288–297.
203. Isotope dilution analysis for elemental speciation: a tutorial review / P. Rodriguez-Gonzalez, J.M. Marchante-Gayon, J.I. Garcia Alonco, A. Sanz-Medel // Spectrochim. Acta. Part B. 2004. V. 60. P. 151 - 207.
204. Thirlwall M.F. Multicollector ICP-MS analysis of Pb isotopes using a $^{207}Pb/^{204}Pb$ double spike demonstrates up to 400 ppm/amu systematic errors in Tl-normalization / M.F. Thirlwall // Chem. Geol. 2002. V. 184, № 3-4. P. 255 - 279.
205. Instrument response functions, mass bias and matrix effects in isotope ratio measurements and semi-quantitative analysis by single and multi-collector ICP-MS / C.P. Ingle, B.L. Sharp, M.S.A. Horstwood, R.R. Parrish, D.J. Lewis // J. Anal. At. Spectrom. 2003. V. 18, № 3. P. 219 - 229
206. Precise and accurate isotopic measurements using multiple-collector ICPMS / F. Albarede, P. Telouk, J. Blichert-toft, M. Boyet, A. Agranier, B. Nelson // Geochim. et Cosmochim. Acta. 2004. V. 68, № 12. P. 2725 - 2744.
207. Wombacher F. Investigation of the mass discrimination of multiple collector ICPMS using neodymium isotopes and the generalised power law / F. Wombacher, M. Rehkamper // J. Anal. At. Spectrom. 2003. V. 18. P. 1371–1375.

208. Plutonium isotope ratio analysis at femtogram to nanogram levels by multicollector ICP-MS / R.N. Taylor, T. Warneke, J.A. Milton, R.W. Nesbitt, I.W. Croudace, P.E. Warwick // Geoanalysis 2000. 4th International Conference on the Analysis of Geological and Environmental Materials (30th August – 1st September 2000, Abbaye des Premontres, France). Symposium B. P.42. Режим доступа: http://xenon.crpg.cnrs-nancy.fr/NEWS/Geoanalysis-2000/Programme-B.html.

209. Russell W.A. Ca isotope fractionation on the Earth and other solar system materials / W.A. Russell, D.A. Papanastassiou, T.A. Tombrello // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1978. V. 42, № 8. P. 1075 - 1090.

210. Selby D. Major and trace element compositions and Sr-Nd–Pb systematics of crystalline rocks from the Dawson Range, Yukon, Canada / D. Selby, R.A. Creaser, B.E. Nesbitt // Can. J. Earth Sci. 1999. V. 36. P. 1464 - 1481.

211. Long-term reproducibility and accuracy of Sr-Nd-Hf isotopic standards on the Finnigan Neptune plasma ionisation multi-collector mass spectrometer / G.M. Nowell, D.G. Pearson, C.J. Ottley, J.P. Davidson, D. Dowall // Poster. 2002. Режим доступа: http://hricpms.com/pdfs/2004 jan_talksandposters.pdf.

212. Nd isotope and Sm/Nd ratio measurements by multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry / J. Baker, E. Krogstad, D. Peate, T. Waight, B. Willigers // 10th Goldschmidt Conference (9/3-9/8/2000, Oxford, UK). J. of Conference Abstracts 5 (2). Режим доступа: http://hricpms.com/pdfs/2004 jan_talksandposters.pdf.

213. Segal I. Isotope ratio measurements of dysprosium by multiple collection inductively coupled plasma mass spectrometry / I. Segal, L. Halicz, I.T. Platzner // Internat. J. Mass Spectrom. 2002. V. 216. P. 177 - 184.

214. Jackson S.E. Determination of high precision isotope ratios by LA-MC-ICP-MS / S.E. Jackson, W.L. Griffin, N.J. Pearson // GEMOC 1998. Abstract Titles Page. Режим доступа: http://www.es.mq.edu.au//gemoc/annrep1998/ abstr98.htm.

215. Osmium isotopic compositions by vapor phase sample introduction using a multi-collector ICP-MS / M. Norman, V. Bennett, M. McCulloch, L. Kinsley // J. Anal. Atom. Spectrom. 2002. V. 17. P. 1394 - 1397.

216. Hattori M. A novel sample decomposition technique at atmospheric pressure for the determination of Os abundances in iron meteorites using isotope dilution inductively coupled plasma-mass spectrometry / M. Hattori, T. Hirata // Analyst. 2001. V. 126. P. 846 - 851.

217. Direct determination of lead isotope ratios in rainwater using inductively coupled plasma mass spectrometry / A. Cocherie, P. Negrel, S. Roy, S. Guerrot C. // J. Anal. At. Spectrom. 1998. V. 13. P. 1069 - 1073.

218. Interlaboratory comparison of mass spectrometric methods for lead isotopes and trace elements in NIST SRM 1400 Bone Ash / T.A. Hinners, R. Hughes, P.M. Outridge, W.J. Davis, K. Simon, D.R. Woolard // J. Anal. At. Spectrom. 1998. V. 13, № 9. P. 963 - 970.

219. Poitrasson F. Direct isotope ratio measurement of ultra-trace lead in waters by double focusing inductively coupled plasma mass spectrometry with an ultrasonic nebuliser and a desolvation unit / F. Poitrasson, S.H. Dundas // J. Anal. At. Spectrom. 1999. V. 14. P. 1573 -1577.
220. Thirlwall M. Precise Pb Isotope analysis of standards and samples using an isoprobe multicollector ICP-MS: comparisons with doublespike thermal ionization data / M. Thirlwall // Goldschmidt 2000 (September 3-8, 2000, Oxford, UK). J. of Conference Abstracts. 2000. V. 5. № 2. P. 996. Режим доступа: http://www.the-conference.com/JConfAbs/5/Gold_ind.html.
221. Doucelance R. Precise lead isotope measurements by thermal ionization mass spectrometry (TIMS): comparison with MC-ICP-MS results / R. Doucelance, G. Manhès // Geoanalysis 2000. 4th International Conference on the Analysis of Geological and Environmental Materials (30th August – 1st September 2000, Abbaye des Premontres, France). Symposium B. P. 40–41. Режим доступа: http://xenon.crpg.cnrs-nancy.fr/NEWS/Geoanaly sis-2000/Programme-B.html.
222. A comparison between quadrupole, double focusing and multicollector ICPMS instruments. Part I. Evaluation of total combined uncertainty for lead isotope ratio measurements / J.R. Encinar, J.I. García Alonso, A. Sanz-Medel, S. Main, P.J. Turner // J. Anal. At. Spectrom. 2001. V. 16, № 4. P. 315 - 321.
223. Lead isotope measurements on aerosol samples with ICP-MS / C.R. Widmer, U. Krähenbühl, J. Kramers, L. Tobler // Fresenius J. Anal. Chem. 2000. V. 366. P. 171 - 173.
224. Optimising accuracy and precision of lead isotope measurement (^{206}Pb, ^{207}Pb, ^{208}Pb) in acid digests of peat with ICP-SMS using individual mass discrimination correction / M. Krachler, G. Le Roux, B. Kober, W. Shotyk // J. Anal. At. Spectrom. 2004. V. 19. P. 354 - 361.
225. Schoenberg R. An assessment of the accuracy of stable Fe isotope ratio measurements on samples with organic and inorganic matrices by high-resolution multicollector ICP-MS / R. Schoenberg, F. von Blanckenburg // Internat. J. of Mass Spectrometry. 2005. V. 242. P. 257 - 272.
226. Walczyk T. Deciphering the iron isotope message of the human body / T. Walczyk, F. von Blanckenburg // Internat. J. Mass Spectrom. 2005. V. 242. P. 117 - 134.
227. Woolard D. Inductively coupled plasma magnetic sector mass spectrometry method for stable lead isotope tracer studies / D. Woolard, R. Franks, D.R. Smith // J. Anal. At. Spectrom. 1998. V. 13, № 9. P. 1015 - 1019.
228. Dodson M.H. A theoretical study of the use of internal standards for precise isotopic analysis by the surface ionization technique: Part I General first-order algebraic solutions / M.H. Dodson // J. Sci. Instrum. 1963. V. 40. P. 289 - 295.

229. Galer S.J. Optimal double and triple spiking for high precision lead isotopic measurement / S.J. Galer // Chem. Geol. 1999. V. 157, № 3-4. P. 255 - 274.
230. Johnson C.M., Beard B.L. Correction of instrumentally produced mass fractionation during isotopic analysis of Fe by thermal ionization mass spectrometry / C.M. Johnson, B.L. Beard // Internat. J. Mass. Spectrom. 1999. V. 193. P. 87 – 99.
231. Fe isotope analysis by multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry (MC-ICP-MS) using ^{58}Fe-^{54}Fe double-spike / K. Dideriksen, J. Baker, S.L.S. Stipp, H. M. Williams // Geophysical Research Abstracts. 2003. V. 5. P. 06718. Режим доступа: http://www.copernicus.org/EGU/gra/ gra_05/pdf/Contents.pdf.
232. Beard B.L. High precision iron isotope measurements of terrestrial and lunar materials / B.L. Beard, C.M. Johnson // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1999. V. 63, № 11-12. P. 1653 - 1660.
233. Siebert C. Determination of molybdenum isotope fractionation by doublespike multicollector inductively coupled plasma mass spectrometry / C. Siebert, T.F. Nägler, J.D. Kramers // Geochemistry Geophysics Geosystems, 2001. V. 2, № 7. P. GC000124.
234. Mantle domains Beneath Arabia: constraints from Sr-Nd-Hf and high precision Pb isotopic analyses of intraplate volcanism and xenoliths from Jordan and Yemen / J. Shaw, J. Baker, M. Thirlwall, M. Menzies, K. Ibrahim // Geophysical Research Abstracts. 2003. V. 5. P. 09427.
235. Thirlwall M. Inter-laboratory and other errors in Pb isotope analyses investigated using a ^{207}Pb-^{204}Pb double spike / M. Thirlwall // J. Conf. Abstracts. 2000. V. 5, № 2. P. 996.
236. McLaren J.W. Application of isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry to the analysis of marine sediments / J.W. McLaren, D. Beauchemin, S.S. Berman // Anal. Chem. 1987. V. 59. P. 610 - 613.
237. Precise determination of *Sm/Nd* ratios, Sm and Nd isotopic abundances in standard solutions / G.J. Wasserburg, S.B. Jacobsen, D.J. DePaolo, M.T. McCulloch, T. Wen // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1981. V. 45, № 12. P. 2311 - 2323.
238. Huang S.J. Determination of Zn, Cd and Pb in vegetable oil by electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry / S.J. Huang, J. Jiang // J. Anal. At. Spectrom. 2001. V. 16, № 6. P. 664 - 668.
239. Development of a triple spike methodology for validation of butyltin compounds speciation analysis by isotope dilution mass spectrometry Part I. Synthesis of the spike, characterisation and development of the mathematical equations / P. Rodríguez-González, J.R. Encinar, J.I.G. Alonso, A. Sanz-Medel // J. Anal. At. Spectrom. 2004. V. 19, № 5. P. 685 - 691.
240. Al-Ammar A.S. Improving isotope ratio precision in inductively coupled plasma quadrupole mass spectrometry by common analyte internal

standardization (CAIS) / A.S. Al-Ammar, R.M. Barnes // J. Anal. At. Spectrom. 2001. V. 16, № 4. P. 327 - 332.
241. Al-Ammar A.S. Correction for drift in ICP-OES measurements by internal standartization using spectral lines of the same analyte as internal reference / A.S. Al-Ammar, R.M. Barnes // Atom. Spectrosc. 1998. V. 19, № 1. P. 18 - 22.
242. Al-Ammar A.S. Correction for non-spectroscopic matrix effects in inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy by internal standartization using spectral lines of the same analyte / A.S. Al-Ammar, R.M. Barnes // Spectrochim. Acta, Part B. 1998. V. 53. № 11, P. 1583 - 1594.
243. Al-Ammar A.S. Correction for volatility differences between organic sample analytes and stadards in organic solutions analysed by inductively coupled plasma-atomic emission and mass spectrometry / A.S. Al-Ammar, R. Gupta, R.M. Barnes // J. Anal. At. Spectrom. 1999. V. 14, № 5. P. 793 - 800.
244. Al-Ammar A.S. Universal calibration for analysis of organic solutions of medium and low volatility by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry / A.S. Al-Ammar, R. Gupta, R.M. Barnes // J. Anal. At. Spectrom. 1999. V. 14, № 5. P. 801 - 809.
245. Al-Ammar A.S. Correction for non-spectroscopic matrix effects in inductively coupled plasma-mass spectrometry by common analyte internal standartization / A.S. Al-Ammar, R.M. Barnes // Spectrochim. Acta, Part B. 1999. V. 54, № 13. P. 1849 - 1860.
246. High precision MC-ICPMS measurement of Ag isotopic ratios / S.J. Woodland, M. Rehkamper, D.C. Lee, A.N. Halliday // Goldschmidt conference abstracts. Davos. 2002. P. A847.
247. DFG Short Course Notes. LA-ICP-MS // Johann Wolfgang Goete-University Frankfurt on Minze. Режим доступа: http://www.rz.uni-frankfurt.de/*lahaye/icp.
248. Gabler H.-E. Boron isotope ratio measurements with a double-focusing magnetic sector ICP mass spectrometer for tracing anthropogenic input into surface and ground water / H.-E. Gabler // Chem. Geol. 1999. V. 156, № 1-4. P. 323 - 330.
249. Boron isotope ratio measurement in marine carbonates by ICP-MS PLASMA 54: methodology and a reappraisal of boron isotope fractionation between calcite and seawater / C. Lecuyer, B. Reynard, P. Grandjean, F. Albarede, P. Telouk // Geoanalysis 2000, Symposium B. 2000. P. 34 - 35.
250. Moraes M.C.B. Boron isotopic ratio by electrospray mass spectra of tetrafluoroborate Part 1. Instrumental conditions, data acquisition, memory effect, and ion stability / M.C.B. Moraes, J.-G.A. Brito Neto, C.L. do Lago // J. Anal. At. Spectrom. 2001. V. 16. P. 1259 - 1265.
251. $^{11}B/^{10}B$ analysis of geological materials by ICP-MS plasma 54: application to the boron fractionation between brachiopod calcite and

seawater / C. Lécuyer, P. Grandjean, B. Reynard, F. Albarede, P. Telouk // Chemical Geology. 2002. V. 186, № 1-2. P. 45 - 55.
252. Vanhaecke F. Evaluation of the isotope ratio performance of an axial time-of-flight ICP mass spectrometer / F. Vanhaecke, L. Moens, R. Dams // Anal. Chem. 1999. V. 71, № 15. P. 3297 - 3303.
253. Wildner H. Application of inductively coupled plasma sector field mass spectrometry for the fast and sensitive determination and isotope ratio measurement of non-metals in high-purity process chemicals / H. Wildner // J. Anal. At. Spectrom. 1998. V. 13, № 6. P. 573 - 578.
254. Marriott C.S. Lithium and calcium isotope fractionation in inorganically precipitated calcite: assessing their potential as a paleothermometer / C.S. Marriott, N.S. Belshaw, G.M. Henderson // Goldschmidt Conference Abstracts. Davos. 2002. P. A485.
255. Mg and Ca isotope fractionation during $CaCO_3$ biomineralization / V.T.-C. Chang, N. Belshaw, A. Makishima, R.J.P. Williams, X.-K. Zhu, R. K. O'Nions // Goldschmidt Conference Abstracts. Davos. 2002. A129.
256. Sturup S. Measurements of ^{44}Ca:^{43}Ca and ^{42}Ca:^{43}Ca isotope ratios in urine using high resolution inductively coupled plasma mass spectrometry / S. Sturup, M. Hansen, C. Molgaard // J. Anal. At. Spectrom. 1997. V. 12. P. 919 - 923.
257. High-precision measurement of calcium isotopes in carbonates and related materials by multiple collector inductively coupled plasma mass spectrometry (MC-ICP-MS) / L. Halicz, A. Galy, N.S. Belshaw, R.K. O'Nions // J. Anal. At. Spectrom. 1999. V. 14. P. 1835 - 1838.
258. Measurements of calcium isotopes and isotope ratios: a new method based on helium plasma source ‘‘off-cone’’ sampling time-of-flight mass spectrometry / Y. Duan, Y. Su, Z. Jin, M. Koby, V. Majidi // J. Anal. At. Spectrom. 2001. V. 16. P. 756 - 761.
259. Galy A. High-precision measurement of light elements isotopic ratios by MC–ICP-MS. Example of Ca and Mg / A. Galy, N.S. Belshaw, R.K. O'Nions // Geoanalysis 2000. Symposium B. 2000. P. 47 - 48.
260. Sturup S. Uncertainty calculation on the determination of calcium absorption in nutritional experiments with enriched stable isotopes and detection by double focusing sector field ICP-MS with a shielded torch / S. Sturup // J. Anal. At. Spectrom. 2002. V. 17. P. 1 - 7.
261. Precise and accurate determination of calcium isotope ratios in urine using HR-ICP-SFMS / M.P. Field, S. Shapses, M. Cifuentes, R.M. Sherrell // J. Anal. At. Spectrom. 2003. V. 18, № 7. P. 727 - 733.
262. Direct measurement of $^{44}Ca/^{40}Ca$ ratios by MC–ICP–MS using the cool plasma technique / J. Fietzke, A. Eisenhauer, N. Gussone, B. Bock, V. Liebetrau, Th.F. Nagler, H.J. Spero, J. Bijma, C. Dullo // Chem. Geol. 2004. V. 206, № 1-2. P. 11 - 20.

263. Palacz Z. Measurement of Calcium Isotope Ratios using a Collision Cell interfaced multi-collector ICPMS / Z. Palacz // GV Instruments. Application Note AN12.
264. Cloquet C. High precision Cadmium isotopic measurements by MC-ICP-MS / C. Cloquet C., J. Carignan, G. Libourel // Goldschmidt conference abstract. Davos. 2002. P. A.144
265. Determination of cadmium in sediment reference materials by isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry with correction of tin isobaric interference using mass bias equations / C.J. Park, K.H. Cho, J.K. Suh, M.S. Han // J. Anal. At. Spectrom. 2000. V. 15. P. 567 - 570.
266. Chang C.C. Determination of copper, cadmium and lead in biological samples by electrothermal vaporization isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry / C.C. Chang, S.J. Jiang // J. Anal. At. Spectrom. 1997. V.12, № 1. P. 75 - 84.
267. Contribution to the certification of cadmium and lead amount content in the BCR CRM-278R mussel tissue by isotope dilution mass spectrometry / I. Papadakis, C.R. Quetel, P.D.P. Taylor, P. De Bievre // Accred. Qual. Assur. 2000. V. 5, № 5. P. 198 - 204.
268. SI-traceable certification of the amount content of cadmium below the ng g-1 level in blood samples by isotope dilution ICP-MS applied as a primary method of measurement / J. Diemer, J. Vogl, C.R. Quetel, T. Linsinger, P.D.P. Taylor, A. Lamberty, J. Pauwels // Fresenius' J. Anal. Chem. 2001. V. 370, № 5. P. 492 - 498.
269. Papadakis I. SI-traceable values for cadmium and lead concentration in the candidate reference material, MURST ISS A1 Antarctic sediment, by combination of ICP-MS with isotope dilution / I. Papadakis, P.D. Taylor, P. De Bievre // Analytica Chimica Acta. 1997. V. 346, № 1. P. 17 - 22.
270. Liao H.C. EDTA as the modifier for the determination of Cd, Hg and Pb in fish by slurry sampling electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry / H.C. Liao, S.J. Jiang // J. Anal. At. Spectrom. 1999. V.14, № 10. P. 1583 - 1589.
271. Hwang T.J. Determination of cadmium by flow injection isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry with vapour generation sample introduction / T.J. Hwang, S.J. Jiang // J. Anal. At. Spectrom. 1997. V.12, № 5. P. 579 - 584.
272. Diemer J. Development of an ICP-IDMS method for accurate routine analyses of toxic heavy metals in polyolefins and comparison with results by TI-IDMS / J. Diemer, K.G. Heumann // Fresenius J. Anal. Chem. 2000. V. 368. P. 103 - 108.
273. Gabbler H.E. Determination of the interchangeable heavy-metal fraction in soils by isotope dilution mass spectrometry / H.E. Gabbler, A. Bahr, B. Mieke // Fresenius J. Anal. Chem. 1999. V. 365, № 5. P. 409 - 414.
274. Determination of iron and ten other trace elements in the open ocean seawater reference material NASS-3 by inductively coupled plasma mass

spectrometry / K. Akatsuka, J.W. McLaren, J.W.H. Lam, S.S. Berman // J. Anal. At. Spectrom. 1992. V. 7, № 6. P. 889 - 894.
275. Ho C.-Y. Determination of Cr, Zn, Cd and Pb in milk powder by slurry sampling electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry / C.-Y. Ho, S.-J. Jiang // J. Anal. At. Spectrom. 2002. V.17, № 7. P. 688 - 692.
276. Vanhaecke F. Precise measurement of isotope ratios with a double-focusing magnetic sector ICP mass spectrometer / F. Vanhaecke, L. Moens, R. Dams // Anal. Chem. 1996. V. 68. P. 567 - 589.
277. Vanhaecke F. Applicability of high-resolution ICP-mass spectrometry for isotope ratio measurements / F. Vanhaecke, L. Moens, R. Dams // Anal. Chem. 1997. V. 69. P. 268 - 273.
278. Copper and zinc stable isotope compositions of chondrules and CAIs: methoddevelopment and possible implications for early solar system processes / E. Mullane, T.F.D. Mason, S.S. Russell, D. Weiss, M. Horst-wood, R.R. Parrish // Lunar and Planetary Science. 2001. V. 32. P. 1545.pdf.
279. Archer C. Mass discrimination correction in multiple-collector plasma source mass spectrometry: an example using Cu and Zn isotopes / C. Archer, D. Vance // J. Anal. At . Spectrom. 2004. V. 19. P. 656 - 665.
280. Diemer J. Contribution to the certification of B, Cd, Cu, Mg and Pb in a synthetic water sample, by use of isotope-dilution ICP-MS for comparison 12 of the International Measurement Evaluation Programme / J. Diemer, C.R. Quetel, P.D.P. Taylor // Anal. Bioanal. Chem. 2002. V. 374 , № 2. P. 220 -225.
281. Rottmann L. Development of an-line isotope dilution technique with HPLC/ICP-MS for the accurate determination of elemental species / L. Rot-tmann, K.J. Heumann // Fresenius J. Anal. Chem. 1994. V. 350, № 4-5. P. 221 - 227.
282. Rottman L. Determination of heavy metal interactions with dissolved organic materials in natural aquatic systems by coupling a high-performance liquid chromatography system with an inductively coupled plasma mass spectrometer / L. Rottmann, K.J. Heumann // Anal. Chem. 1994. V. 66. P. 3709 - 3715.
283. Speciation of essential elements in human serum using anionexchange chromatography coupled to postcolumn isotope dilution analysis with double focusing ICPMS / C. Sariego-Muniz, J.M. Marchante-Gayon, J.I. Garcia-Alon-so, A. Sanz-Medel // J. Anal. At. Spectrom. 2001. V. 16, № 6. P. 587 - 592.
284. Li Y.C. Determination of Cu, Zn, Cd and Pb in fisch sampler by slurry sampling electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry / Y.C. Li, S.J. Jiang // Anal. Chim. Acta. 1998. V. 359, № 1-2. P. 205 - 212.
285. Papadakis I. Establishing an SI-traceable copper concentration in the candidate reference material MURST ISS A1 Antarctic sediment using isotope dilution applied as a primary method of measurement / I. Papadakis,

P.D.P. Taylor, P. De Bievre // J. Anal. At. Spectrom. 1997. V. 12, № 8. P. 791 - 796.
286. Investigation of Cu-, Zn- and Fe-containing human brain proteins using isotopic-enriched tracers by LA-ICP-MS and MALDI-FT-ICR-MS / J.S. Becker, M. Zoriy, C. Pickhardt, M. Przybylski // Internat. J. Mass Spectrom. 2005. V. 242, № 2-3. P. 135 - 144.
287. Development of a high resolution ICP-MS method, suitable for the measurement of iron and iron isotope ratios in acid digests of faecal samples from a human nutrition study / C. Ingle, N. Langford, L. Harvey, J.R. Dainty, C.J. Armah, S. Fairweather-Tait, H. Sharp, H. Crews, M. Rose, J. Lewis // J. Anal. At. Spectrom. 2002. V. 17, № 11. P. 1498 - 1501.
288. Ohno T. Iron isotopes in human blood / T. Ohno, I. Kouge, T. Hirata // Goldschmidt conference abstract. Davos. 2002. P. A569.
289. Nonbiological fractionation of iron isotopes / A.D. Anbar, J.E. Roe, J. Barling, K.H. Nealson // Science. 2000. V. 288, № 5463. P. 126 -128.
290. Belshaw N.S. High precision measurement of iron isotopes by plasma source mass spectrometry / N.S. Belshaw, X. Zhu // Internat. J. Mass Spectrom. 2000. V. 197, № 1-3. P. 191 - 195.
291. Capabilities of inductively coupled plasma mass spectrometry for the measurement of Fe isotope ratios / F. Vanhaecke, L. Balcaen, G. De Wannemacker, L. Moens // J. Anal. At. Spectrom. 2002. V. 17, № 8. P. 933 - 943.
292. High accuracy measurements of Fe isotopes using hexapole collision cell MC-ICP-MS and isotope dilution for certification of reference materials / J. Vogl, P. Klingbeil, W. Pritzkow, G. Riebe // J. Anal. At. Spectrom. 2003. V. 18, № 9. P. 1125 - 1132.
293. Comparison of three different instrumental approaches to the determination of iron and zinc isotope ratios in clinical samples / C.P. Ingle, N. Langford, L.J. Harvey, J.R. Dainty, P.J. Turner, B.L. Sharpa, D.J. Lewis // J. Anal. At. Spectrom. 2004. V.19. P. 404 - 406.
294. Bandura D.R. Effect of collisional damping in dynamic reaction cell on the precision of isotope ratio measurements / D.R. Bandura, V.I. Baranov, S.D. Tanner // J. Anal. At. Spectrom. 2000. V.15, № 8. P. 921 - 928.
295. Galy A. Ge-isotopic fractionation during its sorption on goethite: an experimental study / A. Galy, O.S. Pokrovsky, J. Schott // Goldschmidt Conference Abstracts. 2002. P. A259.
296. Analytical development of Ge isotopic analyses using multicollection plasma source mass spectrometry: Isoprobe MC-HEX-ICP-MS (MICROMASS) / B. Luais, X. Framboisier, J. Carignan, J.N. Ludden // Geoanalysis 2000. Symposium B. P. 45 - 46.
297. Hirata T. Isotopic variations of germanium in iron and stony iron meteorites / T. Hirata // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1997. V. 61, № 20. P. 4439 - 4448.

298. Palacz Z. High precision isotope ratio measurements using a ICP-hexapole magnetic sector instrument IsoProbe / Z. Palacz, P. Turner, S. Meffan-Main // Micromass UK Limited. 1998. 14 p.
299. Nd and Hf isotope measurements // Thermo Finnigan Application Flash. Report N. N1. 2001. 4 p.
300. Evans R.D. Measurement of high precision isotope ratios for mercury from coals using transient signals / R.D. Evans, H. Hintelmann, P.J. Dillon // J. Anal. At. Spectrom. 2001. V. 16, № 9. P. 1064 - 1069.
301. Yang L. Comparison of mass bias correction models for the examination of isotopic composition of mercury using sector field ICP-MS / L. Yang, R.E. Sturgeon // J. Anal. At. Spectrom. 2003. V. 18. P. 1452 - 1457.
302. High precision Hg isotope measurement by MC-ICP-MS coupled with a gold trap technique / Q. Xie, S. Lu, D. Evans, P. Dillon, H. Hintelmann // Geophysical Research Abstracts. 2003. V. 5. P. 13960.
303. Measurement of mercury isotope ratios using multicollector ICP-MS / H. Hintelmann, D. Foucher, R.D. Evans, P. Dillon // Goldschmidt Conference Abstracts. 2003. A147.
304. Application of isotopically labelled methylmercury for isotopic dilution of biological samples using gas chromatography/ICPMS / R.C.R. Martin-Doimeadios, E. Krupp, D. Amouroux, O.F.X. Donard // Anal. Chem. 2002. V.74, № 11. P. 2505 - 2512.
305. Krupp E.M. Isotope ratios on transient signals with GC–MC–ICP-MS / E.M. Krupp, O.F.X. Donard // Internat. J. Mass Spectrom. 2005. V. 242. P. 233 - 242.
306. Uncertainly contributions to Isotope Dilution analysis MC & Q-ICP-MS for Mercury Speciation / R. Clough, H. Evans, S. Belt, B. Fairman // “Winter 2003”. European Winter Conference on Plasma Spectrochemistry (12-17 January 2003, Garmisch-Partenkirchen). Programme and abstracts of the scientific contributions. 2003. P. 337.
307. Li isotopic composition of foraminiferal tests measured with a quadrupole ICP-MS / J. Kosler, M. Kucera, K. Holcová, R. Symonová // Geoanalysis 2000. Symposium B. P. 49.
308. Determination of lithium isotope compositions by MC-ICPMS (Thermo Finnigan MAT Neptune) / C. Bouman, P.Z. Vroon, T.R. Elliott, J.B. Schwieters, M. Hamester // Goldschmidt Conference Abstracts. Davos. 2002. P. A97.
309. Accurate and Precise Isotope Ratio. Determination with the ELEMENT // ELEMENT Application Flash Report. N. E2. Bremen: Finnigan Mat GmBH, 1997. 4 p.
310. Bryant C.J. Impact of matrix effects on the accurate measurement of Li isotope ratios by inductively coupled plasma mass spectrometry (MC-ICP-MS) under cold plasma conditions / C.J. Bryant, M.T. McCulloch, V.C. Bennett // J. Anal. At. Spectrom. 2003. V. 18, № 7. P. 734 - 737.

311. Catterick T. Structured approach to achieving high accuracy measurements with isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry / T. Catterick, B. Fairman, C. Harrington // J. Anal. At. Spectrom. 1998. V. 13. P. 1009 - 1013.
312. Lithium isotope measurements using NEPTUNE multi-collector ICP-MS // Thermo Finnigan Application Flash. Report N. N 2. 2 p.
313. Трепачев С.А. Времяпролетная масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой / С.А. Трепачев, С.Н. Беляев // Аналитика и контроль. 2000. Т. 4, № 3. С. 252 - 257.
314. Mg-isotopes in terrestrial and extraterrestrial olivines / O. Alard, K.W. Burton, P.A. Bland, S.S. Russell // Goldschmidt Conference Abstracts. Davos. 2002. P. A11.
315. Galy A. Isotopic composition of dissolved Mg in natural waters / A. Galy // Goldschmidt Conference Abstracts. Davos. 2002. P. A259.
316. Magnesium isotope heterogeneity of the isotopic standard SRM980 and new reference materials for magnesium-isotope-ratio measurements / A. Galy, O. Yoffe, P.E. Janney, R.W. Williams, C. Cloquet, O. Alard, L. Halicz, M. Wadhwa, I.D. Hutcheon, E. Ramon, J. Carignan // J. Anal. At. Spectrom. 2003. V. 18, № 11. P. 1352 - 1356.
317. Quitté G. Nickel isotopes in meteorites: constraints on the early solar system / G. Quitté, A.N. Halliday // Goldschmidt conference abstract. Davos. 2002. P. A620.
318. Beary E.S. Selective application of chemical separations to isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometric analyses of standard reference materials / E.S. Beary, P.J. Paulsen // Anal. Chem. 1993. V. 65. P. 1602 - 1606.
319. Precise isotope analysis of natural and enriched osmium samples using different ICP-MS instruments / S.F. Boulyga, I. Segal, T.I. Platzner, L. Halicz, J.S. Becker // Internat. J. Mass Spectrometry. 2002. V. 218. P. 245 - 253.
320. Schoenberg R. Precise Os isotope ratio and Re–Os isotope dilution measurements down to the picogram level using multicollector inductively coupled plasma mass spectrometry / R. Schoenberg, T.F. Nägler, J.D. Kramers // Internat. J. Mass Spectrom. 2000. V. 197, № 1-3. P. 85 - 94.
321. White W.M. High precision analysis of Pb isotope ratios by multi-collector ICP-MS / W.M. White, F. Albarede, P. Telouk // Chem. Geol. 2000. V.167, № 3-4. P. 257 - 270.
322. Bandura D.R. Effect of collisional damping in dynamic reaction cell on the precision of isotope ratio measurements / D.R. Bandura, S.D. Tanner // Atom. Spectrosc. 1999. V. 20, № 2. P. 69 - 72.
323. Performance optimization of isotope ratio measurements in transient signals by FI-ICP-TOFMS / M.C. Carriyn, J.R. Andrus, J.A.M. Rubн, H. Emteborg // J. Anal. At. Spectrom. 2003. V. 18, № 5. P. 437 - 443.

324. Halicz L. Lead isotope ratio measurements by ICP-MS: accuracy, precison, and long-term drift / L. Halicz, Y. Erel, A. Veron // Atom. Spectrosc. 1996. V. 17, № 5. P. 186 - 189.
325. Precise lead isotope ratios in Australian galena samples by high resolution inductively coupled plasma mass spectrometry / A.T. Townsend, Yu Zongshou, P. McGoldrick, J.A. Hutton // J. Anal. At. Spectrom. 1998. V. 13, № 8. P. 809 - 813.
326. Accuracy and precision of lead isotope ratios in wines measured by axial inductively coupled plasma time of flight mass spectrometry / X. Tian, H. Emteborg, M. Barbaste, F.C. Adams // J. Anal. At. Spectrom. 2000. V. 15, № 7. P. 829 - 835.
327. Lead isotope ratio analysis by inductively coupled plasma sector field mass spectrometry (ICP-SMS) in soil digests of a depth profile / T. Prohaska, M. Watkins, C. Latkoczy, W. W. Wenzel, G. Stingeder // J. Anal. At. Spectrom. 2000. V. 15, № 4. P. 365 - 369.
328. Thirlwall M. Precise Pb isotope analysis of standards and aamples using an Isoprobe multicollector ICP-MS: comparisons with doublespike thermal ionization data / M. Thirlwall // Chem. Geol. (Isot. Geosci. Sect.). 1991. V. 94. P. 13 - 22.
329. Nageotte S.M. Lead concentrations and isotope ratios in street dust determined by electrothermal atomic absorption spectrometry and inductively coupled plasma mass spectrometry / S.M. Nageotte, J.P. Day // Analyst. 1998. V. 123, № 1. P. 59 - 62.
330. Hoskin P.W.O. In situ accurate and precise lead isotopic analysis of ultra-small analyte volumes (10^{-16} m^3) of solid inorganic samples by high mass resolution secondary ion mass spectrometry / P.W.O. Hoskin, R.J. Wysoczanski // J. Anal. At. Spectrom. 1998. V. 13, № 7. P. 597 - 601.
331. Yu Z. Precise Pb isotope ratio measurements using the HP 4500 / Z. Yu, M. Norman, P. McGoldrick // HP ICP-MS Journal. 1999. V. 1, № 4. P. 6.
332. Lead isotopic and elemental analysis of copper alloy statuettes by double focusing sector field ICP mass spectrometry / G. De Wannemacker, F. Vanhaecke, L. Moens, A. Van Mele, H. Thoen // J. Anal. At. Spectrom. 2000. V. 15, № 4. P. 323 - 327.
333. Craig C.-A. U-Pb geochronology of quaternary biogenic carbonates from the Mediterranean Region / C.-A. Craig, M. Thirlwall, E. Rhodes // J. Conf. Abstr. 2000. V. 5, № 2. P. 323.
334. Townsend A.T. The use of Pb isotope ratios determined by magnetic sector ICP-MS for tracing Pb pollution in marine sediments near Casey Station, East Antarctica / A.T. Townsend, I. Snape // J. Anal. At. Spectrom. 2002. V. 17, № 8. P. 922 - 928.
335. Kuritani T. Highly precise and accurate isotopic analysis of small amounts of Pb using ^{205}Pb–^{204}Pb and ^{207}Pb-^{204}Pb, two double spikes /

T. Kuritani, E. Nakamura // J. Anal. At. Spectrom. 2003. V. 18, № 12. P. 1464 - 1470.
336. Isotope ratio measurements using gas chromatography inductively coupled plasma mass spectrometry for the assessment of organolead sources / J.R. Encinar, I.L. Granadillo, G. Alonso, A. Sanz-Medel // J. Anal. At. Spectrom. 2001. V. 16. P. 475 - 480.
337. Evaluation of the accuracy of the determination of lead isotope ratios in wine by ICP MS using quadrupole, multicollector magnetic sector and time-of-flight analyzers / M. Barbaste, L. Halicz, A. Galy, B. Medina, H. Emteborg, F.C. Adams, R. Lobinski // Talanta. 2001. V.54. P. 307 - 317.
338. Application of a hexapole collision and reaction cell in ICP-MS. Part II: Analytical figures of merit and first application / I. Feldmann, N. Jakubowski, C. Thomas, D. Stuwer // Fresenius J. Anal. Chem. 1999. V. 365, № 5. P. 422 - 428.
339. Plutonium isotope ratio analysis at femtogram to nanogram levels by multicollector ICP-MS / R.N. Taylor, T. Warneke, J.A. Milton, I.W. Croudace, P.E. Warwick, R.W. Nesbitt, S. Sturup, H. Dahlgaard, S.C. Nielsen // J. Anal. At. Spectrom. 2001. V.16, № 3. P. 279 - 284.
340. Waight T. Rb isotope dilution analyses by MC-ICPMS using Zr to correct for mass fractionation: towards improved Rb-Sr geochronology? / T. Waight, J. Baker, B. Willigers // Chem. Geol. 2002. V. 186, № 1-2. P. 99 - 116.
341. Mason P.R.D. Determination of sulfur isotope ratios and concentrations in water samples using ICP-MS incorporating hexapole ion optics / P.R.D. Mason, K. Kaspers, M.J. van Bergen // J. Anal. At. Spectrom. 1999. V. 14, № 7. P. 1067 - 1074.
342. Prohaska T. Precise sulfur isotope ratio measurements in trace concentration of sulfur by inductively coupled plasma double focusing sector field mass spectrometry / T. Prohaska, C. Latkoczy, G. Stingeder // J. Anal. At. Spectrom. V. 14, № 9. P. 1501 - 1504.
343. Sulfur isotope ratio (^{34}S:^{32}S) measurements in plant material by inductively coupled plasma mass spectrometry / A.A. Menegario, M.F. Gine, J.A. Bendassolli, A.C.S. Bellato, P.C.O. Trivelin // J. Anal. At. Spectrom. 1998. V. 13, № 9. P. 1065 - 1067.
344. Palacz Z. Measurement of chlorine and isotopes by Measurement of chlorine and sulphur isotopes by multicollector multicollector ICP ICP- MS / Z. Palacz // GV Instruments. Application note AN08.
345. Wehmeier S. Isotope ratio determination of antimony from the transient signal of trimethylstibine by GC-MC-ICP-MS and GC-ICP-TOF-MS / S. Wehmeier, R. Ellam, J. Feldmann // J. Anal. At. Spectrom. 2003. V. 18, № 9. P. 1001 - 1007.
346. Natural variations of selenium isotopes determined by multicollector plasma source mass spectrometry / O. Rouxel, J. Ludden, J. Carignan, J. Marin L., Y. Fouquet // Geoanalysis 2000. Symposium B. P. 43 - 44.

347. Sloth J.J. The application of inductively coupled plasma dynamic reaction cell mass spectrometry for measurement of selenium isotopes, isotope ratios and chromatographic detection of selenoamino acids / J.J. Sloth, E.H. Larsen // J. Anal. At. Spectrom. 2000. V. 15, № 6. P. 669 - 672.
348. New developments in measuring silicon isotopes by MC-ICP-MS / L. Alleman, D. Cardinal, K. Ziegler, L. Andre // Goldschmidt Conference Abstracts. Davos. 2002. P. A14.
349. Silicon isotopic composition of sponge spicules determined by MC-ICPMS / P.Z. Vroon, C.J. Beets, R.W.M. van Soest, S.R.roelstra, J.C. van Belle, G.R. Davies, P.A.M. Andriessen // Goldschmidt conference abstracts, Davos, 2002. P. A812.
350. Isotopic composition of silicon measured by multicollector plasma source mass spectrometry in dry plasma mode / D. Cardinal, L.Y. Alleman, J. de Jong, K. Ziegler, L. Andre // J. Anal. At. Spectrom. 2003. V. 18, № 3. P. 213 - 218.
351. Aggarwal J.K. Precise and accurate determination of silikon isotope ratios by multiple collector ICP-MS / J.K. Aggarwal, S. Guilfoyle, K. Ziegler // GSA Annual Meeting, November 5-8, 2001. №152-0. Режим доступа: http://gsa.confex.com/gsa/2001AM/finalprogram/abstract_25114.htm.
352. Luais B. Precise and accurate neodymium isotopic measurements by plasma-source mass spectrometry / B. Luais, P. Telouk, F. Albarede // Geochim. Cosmochim. Acta. 1997. V. 61, № 22. P. 4847 - 4854.
353. Precise determination of the isotopic composition of Sn using MC-ICP-MS / R. Clayton, P. Andersson, N.H. Gale, C. Gillis, M.J. Whitehouse // J. Anal. At. Spectrom. 2002. V. 17, № 10. P. 1248 - 1256.
354. Rapid, accurate and precise determination of tributyltin in sediments and biological samples by species specific isotope dilution-microwave extraction-gas chromatography-ICP mass spectrometry / M. Monperrus, O. Zuloaga, E. Krupp, D. Amouroux, R. Wahlen, B. Fariman, O.F.X. Donard // J. Anal. At. Spectrom. 2003. V.18, № 3. P. 247 - 253.
355. Direct high-precision measurements of the $^{87}Sr/^{86}Sr$ isotope ratio in natural water, carbonates and related materials by multiple collector inductively coupled plasma mass spectrometry (MC-ICP-MS) / S. Ehrlich, I. Gavrieli, L.-B. Dor, L. Halicz // J. Anal. At. Spectrom. 2001. V.16, №12. P. 1389 - 1392
356. High precision measurement of titanium isotope ratios by plasma source mass spectrometry / X.K. Zhu, A. Makishima, Y. Guo, N.S. Belshaw, R.K. O'Nions // Internat. J. Mass Spectrometry. 2002. V. 220. P. 21 - 29.
357. Chen H.-W. Pitfalls of Ti isotopic measurement by multi-collecting-ICP-MS / H.-W. Chen, T. Lee // Goldschmidt conference abstracts. Davos, 2002. P. A135.

358. Isotopic compositions and concentrations of estuarine thallium / S.G. Nielsen, M. Rehkämper, D. Porcelli, P. Swrzenski, A. Halliday // Goldschmidt conference abstracts. Davos, 2002. P. A554.
359. Segal I. Accurate isotope ratio measurements of ytterbium by multiple collection inductively coupled plasma mass spectrometry applying erbium and hafnium in an improved double external normalization procedure / I. Segal, L. Halicz, I.T. Platzner // J. Anal. At. Spectrom. 2003. V.18. P. 1371 - 1375.
360. Tanimizu M. An investigaton for isotopic discrimination effect during ICP ionization / M. Tanimizu, Y. Asada, T. Hirata // Goldschmidt conference abstracts. 2003. P. A476. Режим доступа: http://www.the-conference.com/2003/Gold2003/abstracts/A476.pdf.
361. Lu H.H. Organic acids as the modifier to determine Zn, Cd, Tl and Pb in soil by slurry sampling electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry / H.H. Lu, S.J. Jiang // Analytica Chimica Acta. 2001. V. 429, № 2. P. 247 - 255.
362. Pichat S. Zinc isotope variations in deep-sea carbonates from the eastern equatorial Pacific / S. Pichat, C. Douchet, F. Albarede // Earth Planet. Sci. Lett. 2003. V. 210. P. 167 - 178.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Сводка опубликованных данных проявления и учета эффекта дискриминации ионов изотопов по массе при проведении изотопного анализа методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой различных элементов M Периодической таблицы.

В таблице указаны:

- определяемая характеристика: изотопные отношения (*A*1 и *A*2 – массовые числа различных изотопов, а.е.м.), концентрация элемента *M* (написание курсивом), отклонения $\delta^{A}M$ от истинного изотопного отношения для изотопа с массовым числом *A*;
- используемые типы и специфические блоки масс-спектрометров с индуктивно связанной плазмой (CC – ячейка столкновений, DF – двойная фокусировка, DRC – динамическая реакционная ячейка, ETV – электротермический испаритель, GC – газовый хроматограф, HexCC – гексагональная ячейка столкновений, HPLC – высокоэффективная жидкостная хроматография, HR – прибор высокого разрешения, LA – лазерная абляция, MC – многоколлекторный прибор, Q – квадрупольный масс-анализатор, SF – анализатор с секторным магнитным полем, TOF – времяпролетный масс-анализатор);
- уровень концентрации изучаемых элементов C_M в растворе;
- применяемые способы корректировки эффекта дискриминации ионов изотопов по массе (внутреннее нормирование – Norm., изотопное разбавление – ID, внутренний стандарт – In. St. и внешний стандарт – Ext. St.);

- вид уравнений коррекции дискриминации ионов изотопов по массе (линейное – Lin., степенное – Pow., экспоненциальное – Exp., экстраполяции – Extr.);
- достигаемые погрешности сходимости (s_r), повторяемости (s_R) и правильности (e_r) измерений;
- литературные ссылки [N]

M	*A*1/*A*2, δ^AM, *M*	Тип прибора ICP-MS	C_M, мкг/л	Способ корректировки эффекта дискриминации по массе				Вид уравне-ния	s_r, %	s_R, %	e_r, %	[N]
				Norm.	ID	In. St.	Ext. St					
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
M	Для 30 M	DF	При-меси	-	Sr, Nd, Sm, Hf, U, Gd, Dy, Er, Yb	-	Ti, Ru, Re	Extr.	-	-	2-3	62
Ag	107/109	Q	-	-	-	-	-	-	-	1.9	4.3	122
	107/109	HexCC-Q	-	-	-	-	-	-	-	0.43	3.1	122
	109/107	TOF	-	-	Ag	-	Ag	-	0.17	-	-	123
	δ(107/109)	MC	-	-	-	Pd	Pd	Exp.	-	0.045	-	246
B	10/11	MC	-	-	-	-	-	-	0.035	-	-	247
	11/10	MC	1000	-	-	-	-	-	0.008	-	-	183
	δ^{11}B	DF	-	-	-	-	B	-	0.1 - 0.2	-	-	248
	δ^{11}B	MC	2000	-	-	-	B	-	-	1	-	249
	δ^{10}B	Q	-	-	-	-	B	-	1.5	-	-	250
	δ^{11}B	HexCC-SF-MC	3000	-	-	-	B	-	-	1.2	-	181

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
B	$\delta^{11}B$	DF-MC	-	-	-	-	B	-	-	1.1	-	182
	11/10	DF-MC	-	-	-	-	B	-	-	-	-	251
	11/10	LA-MC	-	-	-	-	B	-	0.1	-	-	134
Ba	*Ba*	Q	-	-	Ba	-	Ba	Lin.	-	-	-	15
	136/138	TOF	-	-	Ba	-	Ba	-	0.19	-	-	123
	137/138	TOF	-	-	Ba	-	Ba	-	0.21	-	-	123
	137/138	TOF	-	-	-	-	-	-	0.05	-	-	252
Br	79/81	SF	-	-	-	-	-	-	0.5 – 3	-	-	253
	81/79	LA-SF	-	-	Br	-	-	-	3	-	-	41
Ca	42/44	DF	50-100	-	-	-	-	-	0.4 - 0.7	-	-	16
	42/44	DF	-	-	-	-	-	-	0.25	-	-	53
	δ44	MC	-	-	-	-	-	-	-	0.13	-	254
	44/42	MC	-	-	-	-	Ca	-	-	-	-	255
	44/43	HR	-	-	-	-	-	-	0.33	-	-	256
	42/43	HR	-	-	-	-	-	-	0.41	-	-	256
	44/42	DF-MC	25000	-	-	-	Ca	-	0.005	-	-	257
	43/42	DF-MC	25000	-	-	-	Ca	-	0.0075	-	-	257
	44/40	TOF	-	-	-	-	-	-	-	1.21	0.42	258
	42/44	TOF	-	-	-	-	-	-	-	2.27	0.62	258
	43/44	TOF	-	-	-	-	-	-	-	5.29	4.17	258

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Ca	48/44	TOF	-	-	-	-	-	-	-	4.88	3.76	258
	δ44	MC	-	-	-	-	Ca	-	001-0.1	0.05	-	259
	δ43	MC	-	-	-	-	Ca	-	-	0.011	-	259
	44/43	DF	-	-	Ca	-	-	-	0.125	-	-	260
	42/43	DF	-	-	Ca	-	-	-	0.115	-	-	260
	44/42	DF	-	-	Ca	-	-	-	0.25	-	-	260
	*A*1/*A*2	HR	-	-	-	-	-	-	0.05	-	-	261
	42/43	Q	-	-	-	-	Ca	Lin.	0.014	-	-	177
	44/43	Q	-	-	-	-	Ca	Lin.	0.051	-	-	177
	42/43	MC	-	-	-	-	Ca	Lin.	0.007	-	-	177
	44/43	MC	-	-	-	-	Ca	Lin.	0.010	-	-	177
	δ(44/40)	DF-MC	3000	-	-	-	Ca	-	-	0.20	11.29	262
	40/42	HexCC-SF-MC	-	42/44	-	-	-	-	-	0.04	-	263
	40/44	HexCC-SF-MC	-	42/44	-	-	-	-	-	0.04	-	263
	40/43	HexCC-SF-MC	-	42/44	-	-	-	-	-	0.09	-	263
Cd	112/114	TOF	-	-	Cd	-	Cd	-	0.30	-	-	123
	111/114	TOF	-	-	Cd	-	Cd	-	0.23	-	-	123
	112/114	Q	20	-	Cd	-	Cd	-	0.15 - 0.25	-	-	64
	*A*1/*A*2	MC	-	-	-	-	Cd	-	-	-	-	264
	Cd	SF	-	Sn	Cd	-	-	-	-	-	-	265

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Cd	111/114	Q	-	-	Cd	-	-	-	-	17.0	-	236
	114/111	ETV-Q	-	-	Cd	-	-	-	-	-	-	266
	Cd	Q	-	-	Cd	-	Pb	-	-	-	-	267
	Cd	Q	-	-	Cd	-	-	-	-	-	-	268
	Cd	Q	-	-	Cd	-	-	-	-	-	-	269
	Cd	ETV-Q	-	-	Cd	-	-	-	-	-	-	270
	Cd	Q	-	-	Cd	-	-	-	-	-	-	271
Ce	140/142	Q	-	-	Ce	-	Ce	-	-	1	-	66
Cl	*A*1/*A*2	SF	-	-	-	-	-	-	0.25 - 1.5	-	-	253
	37/35	LA-SF	-	-	Cl	-	-	-	3	-	-	41
Cr	52/53	LA-Q	-	-	-	Cr	-	-	-	-	-	135
	52/53	Q	-	-	Cr	-	Cr	-	0.5	-	-	272
	Cr	HR	-	-	Cr	-	-	-	-	-	-	273
	Cr	Q	-	-	Cr	-	-	-	-	-	-	274
	Cr	ETV-Q	-	-	Cr	-	-	-	-	-	-	275
	53/52	Q	-	-	Cr	-	-	-	-	11	-	236
Cu	63/65	DF	50	Cu	-	-	-	-	0.2	-	-	59
	63/65	Q	-	-	-	-	-	-	-	3.33	9.4	122
	63/65	HexCC-Q	-	-	-	-	-	-	-	0.55	10.2	122
	63/65	DRC-Q	-	-	-	Zn	-	Exp.	-	-	-	160

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
	63/65	MC	-	-	-	Zn	-	Exp.	0.002	-	-	160
	δ(63/65)	MC	5	-	-	-	Cu	-	-	0.005	0.17	120
	65/63	MC	-	-	-	Zn	Cu, Zn	Pow., Exp.	-	0.035	-	93
	63/65	MC	-	-	-	Ni, Zn	-	-	0.001-0.0025	-	-	247
	63/65	DF-MC	1000	-	-	-	-	-	-	0.04	-	276
	63/65	DF	1000	-	-	-	-	-	0.1	0.04	-	277
	63/65	Q	20	-	Cu	-	Cu	-	0.15 - 0.25	-	-	64
Cu	63/65	MC	-	-	-	Ga	-	Exp.	-	-	-	278
	63/65	LA-MC	-	-	-	-	Zn	-	-	-	-	214
	65/63	LA-MC	-	-	-	-	-	-	0.04	-	-	137
	$\delta^{65}Cu$	SF-MC	-	-	-	Zn	-	-	0.1	-	-	279
	63/65	HR	-	-	Cu	-	-	-	-	-	-	273
	63/65	Q	-	-	Cu	-	-	-	-	-	-	280
	63/65	Q	-	-	Cu	-	-	-	-	-	-	281
	63/65	Q	-	-	Cu	-	-	-	-	-	-	282
	63/65	DF	-	-	Cu	-	-	-	-	-	-	283
	63/65	ETV-Q	-	-	-	-	Cu	-	-	-	-	284
	63/65	ETV-Q	-	-	Cu	-	Cu	-	-	-	-	266

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Cu	63/65	Q	-	-	Cu	-	Cu	-	-	-	-	285
	65/63	LA-SF	-	-	Cu	-	-	-	5	-	-	286
Dy	164/162	DF-MC	-	161/163	-	-	-	Exp.	-	0.003	-	213
	163/162	DF-MC	-	161/163	-	-	-	Exp.	-	0.001	-	213
	161/162	DF-MC	-	161/163	-	-	-	Exp.	-	0.001	-	213
	160/162	DF-MC	-	161/163	-	-	-	Exp.	-	0.02	-	213
	158/162	DF-MC	-	161/163	-	-	-	Exp.	-	0.22	-	213
	156/162	DF-MC	-	161/163	-	-	-	Exp.	-	0.79	-	213
Eu	151/153	HexCC-Q	-	-	-	-	-	-	-	0.36	0.02	122
	151/153	Q	-	-	-	-	-	-	-	1.38	2.8	122
Fe	57/56	DF	50	Fe	-	-	-	-	0.7	-	-	59
	δ^{56}Fe	MC	-	-	-	Ni	-	-	-	0.03	-	94
	δ^{57}Fe	MC	-	-	-	Ni	-	-	-	0.04	-	94
	56/54	HR-MC	5000	-	-	Ni	-	-	-	0.005	-	95
	57/54	HR-MC	5000	-	-	Ni	-	-	-	0.005	-	95
	δ(56/54)	HR-MC	-	-	-	-	Fe	-	-	0.04	-	124
	δ(57/54)	HR-MC	-	-	-	-	Fe	-	-	0.06	-	124
	δ(58/54)	HR-MC	-	-	-	-	Fe	-	-	0.14	-	124
	δ(56/58)	MC	5	-	-	-	Fe	-	-	0.005	0.15	120
	54/56	LA-MC	-	-	-	-	Fe	-	-	0.5	-	138
	57/56	LA-MC	-	-	-	-	Fe	-	-	0.5	-	138

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
	57/58	HR	-	Fe	-	Cr, Ni	-	-	1	-	-	287
	*A*1/*A*2	MC	-	-	-	-	Ni	-	-	-	-	288
	δ^{54}Fe	MC	10000	-	Fe	-	-	-	-	0.055	-	231
	*A*1/*A*2	MC	-	-	-	Cu	-	-	-	-	-	289
	57/54	HR	-	-	-	-	Fe	-	-	-	-	290
	54/56	DRC-Q	-	-	-	-	Fe	-	0.1	-	-	291
	54/56	SF	-	-	-	-	Fe	-	0.2	-	-	291
	57/56	SF	-	-	-	-	Fe	-	1	-	-	291
	56/54	LA-MC	-	-	-	-	-	-	0.05	-	-	137
	54/56	HexCC-SF-MC	-	-	Fe	-	-	-	0.01	-	-	292
Fe	57/56	HexCC-SF-MC	-	-	Fe	-	-	-	0.02	-	-	292
	58/57	HR-DF-MC	-	-	-	-	-	-	-	0.2 – 0.7	-	293
	58/57	HexCC-SF-MC	-	-	-	-	-	-	-	0.02 - 0.1	-	200
	δ^{56}Fe	MC	-	-	-	-	Cu	-	-	0.06	-	200
	δ^{58}Fe	MC	-	-	-	-	Cu	-	-	0.25	-	200
	54/56	DRC-Q	10		-	-	-	-	0.068	0.055	-	294
	57/56	DRC-Q	10	-	-	-	-	-	0.1	0.056	-	294
	δ(56/54)	MC	-	-	-	-	Fe, Cu, Ni	Exp.	-	-	-	226
	δ^{56}Fe	HR-MC	1000	-	-	Cu	Cu	-	0.025	-	-	225
	δ^{57}Fe	HR-MC	1000	-	-	Cu	Cu	-	0.035	-	-	225

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Fe	$\delta^{58}Fe$	HR-MC	1000	-	-	Cu	Cu	-	0.14	-	-	225
Ge	74/70	MC	-	-	-	-	Ge	-	0.03	-	-	193
	73/70	MC	-	-	-	-	Ge	-	0.03	-	-	193
	72/70	MC	-	-	-	-	Ge	-	0.03	-	-	193
	$\delta^{72, 73, 74}Ge$	MC	-	-	-	-	Ge	-	-	0.11	-	295
	70/73	HexCC-SF-MC	1000	-	-	-	Ga	Exp.	0.0005	0.035	-	296
	72/73	HexCC-SF-MC	1000	-	-	-	Ga	Exp.	0.0005	0.01	-	296
	74/73	HexCC-SF-MC	1000	-	-	-	Ga	Exp.	0.001	0.02	-	296
	*A*1/*A*2	MC	-	-	-	-	Ga	Pow.	-	-	-	297
Hf	176/177	DF-MC	-	179/177	-	-	-	-	0.016	-	-	13
	176/177	HexCC-SF-MC	-	-	-	-	-	-	0.003	-	-	298
	176/177	HR-MC	-	-	-	-	-	-	0.0011	-	0,001	124
	178/177	HR-MC	-	-	-	-	-	-	0.0009	-	-	124
	180/177	HR-MC	-	-	-	-	-	-	0.0015	-	-	124
	176/177	MC	200	176/177	-	-	-	Exp.	0.0012	-	-	211
	178/177	MC	200	176/177	-	-	-	Exp.	0.0006	-	-	211
	180/177	MC	200	176/177	-	-	-	Exp.	0.0015	-	-	211
	176/177	LA-MC	-	179/177	-	-	-	-	-	-	-	214
	176/177	MC	100	-	-	-	179/177	Exp.	-	-	-	299
	178/177	MC	100	-	-	-	179/177	Exp.	-	-	-	299
	180/177	MC	100	-	-	-	179/177	Exp.	-	-	-	299

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Hg	200/202	-	20	-	Hg	-	-	-	< 0.25	-	< 0.5	30
	201/202	MC, TOF	-	-	-	Tl	-	-	0,005	0.015 - 0.2	-	300
	*A*1/*A*2	SF	-	-	-	Os, Ir Tl	-	Lin., Pow., Exp.	-	-	-	301
	*A*1/*A*2	MC	-	-	-	Tl	-	-	0.0020	-	-	302
	δ(198/202)	MC	10	-	-	-	Hg	-	-	0.06 - 0.26	-	303
	Hg	GC-Q	-	-	Hg	Tl	-	-	-	-	-	304
	*A*1/*A*2	GC-MC	-	-	-	-	Tl	-	0.1-0.5	-	-	305
	200/199	HPLC-MC	-	-	Hg	-	Tl	-	0.05	-	-	306
	200/199	HPLC-Q	-	-	Hg	-	Tl	-	0.5	-	-	306
I	129/127	LA-SF	-	-	I	-	-	-	3	-	-	41
K	41/39	Q	50-100	-	-	-	-	-	0.4-0.7	-	-	16
	41/ 39	DF	-	-	-	-	K	-	0.35	-	-	53
Li	6 / 7	TOF	100	-	Li	-	-	-	0.42	-	-	123
	δ^{6}Li	Q	5	-	-	-	Li	-	-	0.5	-	307
	δ^{7}Li	MC	-	-	-	-	-	-	0.2	0.5	-	308
	δ^{7}Li	MC	-	-	-	-	-	-	-	0.4	-	254
	6 / 7	MC	-	-	-	-	-	-	-	0.063	0.31	309

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Li	δ^7Li	MC	120	-	-	-	-	-	0.25 - 0.55	-	-	310
	6/ 7	MC	-	-	-	-	-	-	0.025	-	-	247
	6/ 7	Q, SF	-	-	Li	-	Li, Mg, Fe, Cd, Pb	-	-	-	-	311
	6/ 7	HR-MC	-	-	Li	-	Li	-	-	-	-	100
	7/ 6	MC	200	-	-	-	Li	-	0.02	0.02	-	312
Mg	25/26	DF	50-100	-	-	-	Mg	-	0.4-0.7	-	-	16
	25/24	Q	1	-	Mg	-	-	-	0.8	-	-	16
	26/24	Q	1	-	Mg	-	-	-	0.4	-	-	16
	25/24	DF	-	-	-	-	Mg	-	0.2	-	0.32	53
	26/24	DF	-	-	-	-	Mg	-	0.2	-	0.07	53
	25/26	HexCC-Q	-	-	-	-	-	-	-	0.58	9.5	122
	25/26	Q	-	-	-	-	-	-	-	4.61	4.9	122
	25/24	TOF	200	-	Mg	-	Mg	-	0.072	-	-	123
	26/24	TOF	200	-	Mg	-	Mg	-	0.095	-	-	123
	26/24	DF-MC	-	-	-	-	Mg	Exp.	-	0.06	-	194
	25/24	DF-MC	-	-	-	-	Mg	Exp.	-	0.03	-	194
	25/24	DF	5000	-	-	-	-	-	0.04	-	-	276
	25/24	DF	100 - 5000	-	-	-	-	-	-	0.04	-	276

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Mg	25/24	TOF	-	-	-	-	-	-	0.07	-	-	313
	*A*1/*A*2	MC	-	-	-	-	Mg	-	-	-	-	314
	δ^{26}Mg	MC	-	-	-	-	Mg	-	-	-	-	255
	δ^{26}Mg	MC	-	-	-	-	Mg	-	-	-	-	315
	25/24	DF	100 - 5000	-	-	-	-	-	-	0.04	-	277
	*A*1/*A*2	MC	-	-	-	-	Mg	-	0.01-0.07	0.03	-	259
	δ(25/24)	MC	-	-	-	-	Mg	-	-	0.045	4.20	316
	δ(26/24)	MC	-	-	-	-	Mg	-	-	0.08	8.19	316
Mo	92/98	Q	-	Mo	-	-	-	-	1.18	-	-	27
	94/98	Q	-	Mo	-	-	-	-	1.38	-	-	27
	95/98	Q	-	Mo	-	-	-	-	1.19	-	-	27
	96/98	Q	-	Mo	-	-	-	-	0.87	-	-	27
	97/98	Q	-	Mo	-	-	-	-	1.1	-	-	27
	100/98	Q	-	Mo	-	-	-	-	0.85	-	-	27
	95/96	HexCC-Q	-	-	-	-	-	-	-	0.69	1.6	122
	95/96	Q	-	-	-	-	-	-	-	2.64	2.9	122
	100/98	Q	-	-	Mo	-	-	-	-	3.2	-	236
Nd	143/144	DF-MC	-	146/145	-	-	-	-	-	0.017	0.007	13
	143/144	Q	-	146/144	-	-	-	-	-	-	-	122

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Nd	146/144	HexCC-SF-MC	-	-	-	-	-	-	-	0.008	-	298
	143/144	HexCC-SF-MC	-	-	-	-	-	-	-	0.004	0.001	298
	142/144	HR-MC	-	-	-	-	-	-	0.0007	-	-	124
	143/144	HR-MC	-	-	-	-	-	-	0.0006	-	-	124
	145/144	HR-MC	-	-	-	-	-	-	0.0003	-	-	124
	148/144	HR-MC	-	-	-	-	-	-	0.0006	-	-	124
	150/144	HR-MC	-	-	-	-	-	-	0.0011	-	-	124
	*A*1/*A*2	MC	-	146/145	-	-	-	-	-	-	-	247
	146/144	MC	-	146/144	-	-	-	-	-	-	-	210
	143/144	MC	200	146/145	-	-	-	Exp.	-	0.0017	-	211
	145/144	MC	200	146/145	-	-	-	Exp.	-	0.0012	-	211
	148/144	MC	200	146/145	-	-	-	Exp.	-	0.0045	-	211
	150/144	MC	200	146/145	-	-	-	Exp.	-	0.0072	-	211
	143/146	Q	-	-	Nd	-	Nd	-	-	-	-	66
	142/144	MC	-	146/145, 146/144	-	-	-	Exp.	-	0.008	-	212
	143/144	MC	-	146/145, 146/144	-	-	-	Exp.	-	0.003	-	212
	145/144	MC	-	146/145, 146/144	-	-	-	Exp.	-	0.004	-	212
	*A*1/*A*2	MC	-	-	-	-	Nd	Pow.	-	-	-	207

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Nd	142/144	MC	100	-	-	-	146/144	Exp.	-	0.003	-	299
	143/144	MC	100	-	-	-	146/144	Exp.	-	0.003	-	299
	145/144	MC	100	-	-	-	146/144	Exp.	-	0.001	-	299
	148/144	MC	100	-	-	-	146/144	Exp.	-	0.003	-	299
	150/144	MC	100	-	-	-	146/144	Exp.	-	0.005	-	299
Ni	δ(60/62)	MC	5	-	-	-	Ni	-	-	0.033	0.16	120
	60/58	MC	-	62/58	-	-	-	Exp.	-	0.003	-	317
	61/58	MC	-	62/58	-	-	-	Exp.	-	0.008	-	317
	60/62	Q	-	-	Ni	-	-	-	-	-	-	273
	60/61	Q	-	-	Ni	-	-	-	-	29.5	-	236
	60/62	Q	-	-	Ni	-	Ni	-	-	-	-	318
Os	187/188	LA-MC	-	-	-	-	-	-	0.05	-	-	140
	*A*1/*A*2	DF-MC	10-600	-	-	-	Ir	-	0.1 - 0.0005	-	-	319
	*A*1/*A*2	DF	10-600	-	-	-	Ir	-	0.4 - 0.05	-	-	319
	*A*1/*A*2	HexCC-Q	10-600	-	-	-	Ir	-	2.8 - 0.04	-	-	319
	188/192	MC	-	189/192	-	-	-	-	-	-	-	215
	187/192	MC	-	189/192	-	-	-	-	-	-	-	215
	Re/Os	LA-MC	-	-	-	-	-	-	0.05 - 1	-	-	141

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Os	*Re/Os*	LA-MC	-	-	-	-	-	-	0.05 – 1	-	-	141
	190/188	Q	-	189/188	Os	-	Os	Lin.	-	-	-	216
	187/188	MC	-	-	-	-	Os	-	-	0.0080	-	320
	186/188	MC	-	-	-	-	Os	-	-	0.0085	-	320
Pb	*A*1/*A*2	Q	-	-	-	Tl	-	-	0.2	-	< 0.5	11
	206/204	Q	-	-	-	Tl	-	-	0.6	-	-	12
	207/204	Q	-	-	-	Tl	-	-	0.7	-	-	12
	208/204	Q	-	-	-	Tl	-	-	0.9	-	-	12
	208/204	DF-MC	-	-	-	Tl	-	-	-	0.13	0.11	13
	207/204	DF-MC	-	-	-	Tl	-	-	-	0.12	0.10	13
	206/204	DF-MC	-	-	-	Tl	-	-	-	0.13	0.07	13
	208/206	Q	-	-	-	-	-	-	1.1	-	-	115
	207/206	Q	-	-	-	-	-	-	0.76	-	-	115
	204/206	Q	-	-	-	-	-	-	0.86	-	-	115
	204/206	DF	0.02 - 5.5	-	-	Tl	-	-	-	0.76	0.268	117
	207/206	DF	0.02 - 5.5	-	-	Tl	-	-	-	0.17	0.017	117
	208/206	DF	0.02 - 5.5	-	-	Tl	-	-	-	0.15	0.129	117

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Pb	204/206	Q	-	-	-	Tl	-	Pow.	-	0.38	0.27	114
	207/206	Q	-	-	-	Tl	-	Pow.	-	0.09	0.02	114
	208/206	Q	-	-	-	Tl	-	Pow.	-	0.08	0.13	114
	206/204	HexCC-Q	20	-	-	Tl	-	Exp.	-	0.84	1.02	122
	207/204	HexCC-Q	20	-	-	Tl	-	Exp.	-	0.67	0.92	122
	208/204	HexCC-Q	20	-	-	Tl	-	Exp.	-	0.72	1.69	122
	207/206	HexCC-Q	20	-	-	Tl	-	Exp.	-	0.43	0.11	122
	208/206	HexCC-Q	20	-	-	Tl	-	Exp.	-	0.58	0.13	122
	208/207	HexCC-Q	20	-	-	Tl	-	Exp.	-	0.48	0.04	122
	204/208	TOF	0,2	-	Pb	-	Pb	-	1.08	-	-	123
	206/208	TOF	50	-	Pb	-	Pb	-	0.20	-	-	123
	207/208	TOF	50	-	Pb	-	Pb	-	0.15	-	-	123
	*A*1/*A*2	Q	-	-	-	Tl	-	-	-	-	-	118
	*A*1/*A*2	MC	-	-	207/204	Tl	-	-	-	-	-	204
	207/206	Q	20	-	-	Tl	-	-	0.4 – 0.8	-	0.1	209
	208/204	Q	20	-	-	Tl	-	-	0.4 – 0.8	-	1	209
	208/206	MC	-	-	-	-	Pb	Pow.	0.006	-	-	165
	*A*1/*A*2	DF	-	-	-	Tl	-	Exp.	-	-	-	166
	207/206	MC	-	-	-	Tl	-	Exp.	0.03	-	-	197
	208/206	MC	-	-	-	Tl	-	Exp.	0.03	-	-	197
	207/206	MC	-	-	-	Tl	-	Exp.	-	0.0025	-	198

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Pb	208/206	MC	-	-	-	Tl	-	Exp.	-	0.005	-	198
	206/204	MC	-	-	-	Tl	-	Exp.	-	0.005	-	198
	207/204	MC	-	-	-	Tl	-	Exp.	-	0.0075	-	198
	208/204	MC	-	-	-	Tl	-	Exp.	-	0.0085	-	198
	*A*1/*A*2	MC	-	-	-	-	-	Exp.	-	-	-	321
	208/206	SF-MS	-	-	-	-	-	-	-	0.017	0,006	309
	206/207	HR	100	-	-	-	-	-	0.04	-	-	277
	208/206	Q	20	-	Pb	-	Pb	-	0.15 - 0.25	-	-	64
	207/206	DRC-Q	40	-	-	-	-	-	0.03 - 0.06	0.03	-	322
	207/206	TOF	5-100	-	-	-	Pb	-	0.04	-	-	323
	204/206	TOF	5-100	-	-	-	Pb	-	0.49	-	-	323
	208/206	TOF	5-100	-	-	-	Pb	-	0.07	-	-	323
	*A*1/*A*2	MC	-	-	-	-	Pb	-	-	-	-	210
	206/207	Q	0.005 - 150	-	-	-	Pb	-	0.1 - 0.15	0.1 – 0.15	1	324
	206/208	Q	100	Pb	Pb	-	Pb	-	-	0.04	-	47
	206/207	Q	100	Pb	Pb	-	Pb	-	-	0.08	-	47
	206/204	Q	100	Pb	Pb	-	Pb	-	-	0.05		47

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Pb	Pb	MC	1 – 10	-	Bi	-	-	-	0.07-0.22	-	0.01-0.08	227
	206/204	Q	2 – 50	-	-	Tl	Pb	Lin.	-	0.25	-	217
	207/204	Q	2 – 50	-	-	Tl	Pb	Lin.	-	0.25	-	217
	208/204	Q	2 – 50	-	-	Tl	Pb	Lin.	-	0.35	-	217
	207/206	Q	2 – 50	-	-	Tl	Pb	Lin.	-	0.15	-	217
	206/204	DF	5 – 10	-	Bi	-	Pb	-	-	0.09	-	31
	207/206	DF	5 – 10	-	Bi	-	Pb	-	-	0.07	-	31
	208/206	DF	5 – 10	-	Bi	-	Pb	-	-	0.08	-	31
	*A*1/*A*2	Q, SF	-	-	-	Tl	-	-	-	-	-	218
	208/204	HR	-	-	-	-	Pb	-	-	0.13	-	325
	207/204	HR	-	-	-	-	Pb	-	-	0.11	-	325
	206/204	HR	-	-	-	-	Pb	-	-	0.11	-	325
	208/206	HR	-	-	-	-	Pb	-	-	0.05	-	325
	207/206	HR	-	-	-	-	Pb	-	-	0.05	-	325
	206/207	DF	0.001	-	-	Tl	-	-	3.19	-	-	219
	206/207	DF	0.01	-	-	Tl	-	-	1.42	1.77	-	219
	206/207	DF	0.1	-	-	Tl	-	-	0.62	0.48	-	219
	206/207	DF	1	-	-	Tl	-	-	0.46	0.19	-	219
	206/208	DF	0.001	-	-	Tl	-	-	2.35	-	-	219
	206/208	DF	0.01	-	-	Tl	-	-	1.06	1.85	-	219

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Pb	206/208	DF	0.1	-	-	TI	-	-	0.89	1.17	-	219
	206/208	DF	1	-	-	TI	-	-	0.68	0.15	-	219
	207/208	DF	0.001	-	-	TI	-	-	2.21	-	-	219
	207/208	DF	0.01	-	-	TI	-	-	1.54	1.09	-	219
	207/208	DF	0.1	-	-	TI	-	-	0.57	0.48	-	219
	207/208	DF	1	-	-	TI	-	-	0.47	0.40	-	219
	207/206	Q	-	-	-	TI	-	-	0.3	0.08	-	48
	208/206	Q	-	-	-	TI	-	-	0.3	0.17	-	48
	204/206	Q	-	-	-	TI	-	-	0..8	0.38	-	48
	206/207 208/206	TOF	5 – 150	-	Pb	-	Pb	-	0.04 - 0.16	-	-	326
	206/204	TOF	5 - 150	-	Pb		Pb	-	0.85	-	-	326
	*A*1/*A*2	MC	-	-	-	TI	-	Pow., Exp.	0.002 - 0.008	-	-	220
	207/206	MC	-	-	-	TI	-	-	-	0.004	-	221
	204/206	MC	-	-	-	TI	-	-	-	0.019	-	221
	207/206	MC	-	-	-	TI	-	-	-	0.005	-	221
	204/206	MC	-	-	-	TI	-	-	-	0.016	-	221
	*A*1/*A*2	Q	-	-	^{204}Pb	TI	-	Exp.	-	-	-	222
	*A*1/*A*2	DF	-	-	^{204}Pb	TI	-	Exp.	-	-	-	222
	*A*1/*A*2	SF-MC	-	-	^{204}Pb	TI	-	Exp.	-	-	-	222

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Pb	*A*1/*A*2	DF	-	-	-	-	Pb	-	0.025	-	-	327
	*A*1/*A*2	MC	-	-	-	Tl	-	Exp.	-	-	-	328
	208/206	MC	50	-	-	Tl	-	-	0.007	0.008	-	167
	207/206	MC	50	-	-	Tl	-	-	0.009	0.012	-	167
	206/204	MC	50	-	-	Tl	-	-	0.015	0.019	-	167
	207/204	MC	50	-	-	Tl	-	-	0.012	0.016	-	167
	208/204	MC	50	-	-	Tl	-	-	0.017	0.020	-	167
	*A*1/*A*2	Q	-	-	Pb	-	Pb	-	-	-	-	329
	206/204	DF-MC	-	-	-	-	Pb	-	-	0.34	-	330
	207/206	DF-MC	-	-	-	-	Pb	-	-	0.17	-	330
	208/206	DF-MC	-	-	-	-	Pb	-	-	0.15	-	330
	*A*1/*A*2	Q	100	-	-	-	Pb	-	-	0.40	-	331
	*A*1/*A*2	Q	-	-	-	-	-	-	-	0.1 – 0.5	-	332
	204/206	DF	-	-	-	-	-	-	-	0.1 – 0.4	-	332
	207/206	DF	-	-	-	-	-	-	-	0.05 - 0.15	-	332
	208/206	DF	-	-	-	-	-	-	-	0.05 - 0.15	-	332
	206/204	MC	-	-	-	-	Pb	-	-	-	-	333
	208/204	MC	-	-	-	-	Pb	-	-	-	-	333
	207/204	MC	-	-	-	-	Pb	-	-	-	-	333

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Pb	*A*1/*A*2	SF	40	-	-	-	Pb	-	-	0.05	-	334
	208/204	MC	-	-	Pb	-	-	-	-	0.01	-	335
	206/207	LA-Q	2000	-	-	-	-	-	0.2–0.4	-	-	142
	208/207	LA-Q	2000	-	-	-	-	-	0.3–0.4	-	-	142
	*A*1/*A*2	GC-Q	-	-	-	-	Pb	-	-	-	-	336
	206/204	MC	200	-	-	Tl	-	Exp.	-	0.10	-	101
	207/204	MC	200	-	-	Tl	-	Exp.	-	0.14	-	101
	208/204	MC	200	-	-	Tl	-	Exp.	-	0.07	-	101
	*A*1/*A*2	HR	-	-	Pb	-	-	-	-	-	-	234
	*A*1/*A*2	MC	-	-	-	Tl	-	Exp.	0.01	-	-	223
	207/206	HexCC-DF	1	-	-	Tl	Pb	-	-	0.025	0.03	224
	208/206	HexCC-DF	1	-	-	Tl	Pb	-	-	0.05	0.04	224
	206/207	LA-Q	-	-	-	Tl	Pb	-	0.15 - 0.25	-	-	143
	208/206	LA-Q	-	-	-	Tl	Pb	-	0.15-0.25	-	-	143
	208/207	LA-Q	-	-	-	Tl	Pb	-	0.15 - 0.25	-	-	143
	206/207	Q	-	-	-	-	-	-	0.07-1.35	-	-	337

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Pb	206/207	TOF	-	-	-	-	-	-	0.02 - 0.085	-	-	337
	206/207	MC	-	-	-	-	-	-	0.005 - 0.06	-	-	337
	208/206	Q	-	-	-	-	-	-	0.07 - 1.35	-	-	337
	208/206	TOF	-	-	-	-	-	-	0.02 - 0.085	-	-	337
	208/206	MC	-	-	-	-	-	-	0.005 - 0.06	-	-	337
	206/204	Q	-	-	-	-	-	-	0.22 - 2.65	-	-	337
	206/204	TOF	-	-	-	-	-	-	0,075 - 0,85	-	-	337
	206/204	MC	-	-	-	-	-	-	0.04 - 0.8	-	-	337
	206/208	HexCC-Q	-	-	-	-	-	-	0.086	-	-	338
	204/206	DRC-Q	10	-	-	-	-	-	-	0.056 - 0.117	0.034	294
	207/206	DRC-Q	10	-	-	-	-	-	-	0.022 - 0.034	0.078	294

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Pb	208/206	DRC-Q	10	-	-	-	-	-	-	0.014 - 0.028	0.018	294
	*A*1/*A*2	GC-MC	-	-	-	-	Tl	-	0.5-1.2	-	-	305
	207/206	LA-Q	-	-	-	-	-	-	0.5 – 13.6	-	-	144
	207/206	LA-SF	-	-	-	-	-	-	0.65 – 1.98	-	-	145
	208/206	LA-SF	-	-	-	-	-	-	0.1–0.2	-	-	146
	207/206	LA-SF	-	-	-	-	-	-	0.1–0.2	-	-	146
	208/204	LA-SF	-	-	-	-	-	-	0.5–1	-	-	146
	207/204	LA-SF	-	-	-	-	-	-	0.5–1	-	-	146
	206/204	LA-SF	-	-	-	-	-	-	0.5–1	-	-	146
	208/204	LA-SF-MC	-	-	-	-	-	-	0.05	-	-	147
	207/204	LA-SF-MC	-	-	-	-	-	-	0.06	-	-	147
	206/204	LA-SF-MC	-	-	-	-	-	-	0.05	-	-	147
	206/204	LA-SF-MC	-	-	-	-	-	-	0.04	-	-	147
Pd	102/108	Q	-	Pd	-	-	-	-	5.22	-	-	27
	104/108	Q	-	Pd	-	-	-	-	1.53	-	-	27
	105/108	Q	-	Pd	-	-	-	-	1.28	-	-	27
	106/108	Q	-	Pd	-	-	-	-	1.16	-	-	27
	110/108	Q	-	Pd	-	-	-	-	2.27	-	-	27

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Pd	106/108	LA-HexCC-Q	-	-	-	-	-	-	2.0	-	-	148
Pt	192 /198	TOF	220	-	Pt	-	Pt	-	0.74	-	-	123
	194/195	TOF	220	-	Pt	-	Pt	-	0.13	-	-	123
	196/195	TOF	220	-	Pt	-	Pt	-	0.22	-	-	123
	198/195	TOF	220	-	Pt	-	Pt	-	0.23	-	-	123
	194/195	TOF	-	-	-	-	-	-	0.10	-	-	313
	195/194	LA-HexCC-Q	-	-	-	-	-	-	2.9	-	-	148
Pu	240/239	MC	0,05	-	-	U	U	-	0.45	-	-	208
	240/239	MC	0,5	-	-	U	U	-	0.18	-	-	208
	240/239	MC	0.1	-	-	U	U	-	0.08	-	-	208
	242/239	MC	0.01	-	-	U	U	-	2.5	-	-	208
	240/239	HR	-	-	Pu	-	-	-	1	-	-	32
	240/239	HR	-	-	Pu	-	-	-		-	-	33
	240/239	HR	-	-	-	-	-	-	2.5	-	-	38
	240/239	MC	-	-	-	-	-	-	2	-	-	339
	240/239	MC	-	-	-	-	-	-	0.48	-	-	339
	240/239	MC	-	-	-	-	-	-	0.2	-	-	339
	240/239	MC	-	-	-	-	-	-	2.2	-	-	42
	241/239	MC	-	-	-	-	-	-	1.4	-	-	42
Rb	85 / 87	TOF	100	-	Rb	-	Rb	-	0.07	-	-	123
	85/87	TOF	-	-	-	-	-	-	0.07	-	-	313

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Rb	87/85	Q	-	-	Rb	-	Rb	-	-	0.1	-	65
	87/85	Q	-	-	Rb	-	Rb	-	-	2.9	-	65
	85/87	TOF	0.5 - 100	-	-	-	Rb	-	0.08	-	0.2	323
	Rb	MC	-	Zr	-	-	Zr	-	-	-	-	340
Re	*A*1/*A*2	MC	-	-	-	Ir	-	-	-	-	-	320
Ru	96/102	Q	-	Ru	-	-	-	-	0.9	-	-	27
	98/102	Q	-	Ru	-	-	-	-	3.27	-	-	27
	99/102	Q	-	Ru	-	-	-	-	1.21	-	-	27
	100/102	Q	-	Ru	-	-	-	-	2.68	-	-	27
	101/102	Q	-	Ru	-	-	-	-	0.51	-	-	27
	104/102	Q	-	Ru	-	-	-	-	0.89	-	-	27
	*A*1/*A*2	MC	-	-	-	-	Ru	Ext.	-	0.025 - 0.085	0.1	96
S	*A*1/*A*2	SF	-	-	-	-	-	-	0.25-1.5	-	-	253
	34/32	HexCC-Q	50 - 250	-	-	-	-	-	0.3	-	-	341
	34/32	DF	1	-	-	-	-	-	0.1	-	-	342
	*A*1/*A*2	DF	-	S	-	Si	-	-	0.3	-	0.5	61
	34/32		17000	-	-	-	-	-	<1	-	-	343

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
S	δ(34/32)	LA-MC	-	-	-	Cl	-	-	0.4	-	1	149
	34/32	HexCC-SF-MC	-	-	-	-	Si	-	-	0.27	-	344
Sb	123/121	MC	-	-	-	Cd	Sb	-	0.04	-	-	345
	123/121	TOF	-	-	-	Cd	Sb	-	0.1	-	-	345
	*A*1/*A*2	LA-MC	-	-	-	-	Sn	-	-	-	-	214
	123/121	Q	-	-	Sb	-	-	-	-	4.9	-	236
Se	*A*1/*A*2	SF	-	-	-	-	-	-	0.5-3	-	-	253
	82/80	MC	-	-	-	-	Se	-	-	0.015	-	346
	82/76	MC	-	-	-	-	Se	-	-	0.04	-	346
	Se, *A*1/*A*2	HPLC-DRC-Q	-	-	-	-	Se	Lin.	-	-	-	347
Si	29/28	SF	-	-	-	-	-	-	<0.5	-	-	253
	30/28	SF	-	-	-	-	-	-	<0.5	-	-	253
	28/29	MC	10000	-	-	Mg	-	-	0.015	-	-	348
	30/28	MC	10000	-	-	-	-	-	0.017	-	-	349
	δ^{29}Si	DF-MC	1000	-	-	-	Mg	Exp.	0.1	-	-	350
	d^{30}Si	MC	-	-	-	-	-	-	-	-	< 5	351
Sm	152/154	MC	-	Sm	-	-	-	-	-	-	-	210
	147/149	Q	-	-	Sm	-	Sm	-	-	-	-	66
	*A*1/*A*2	HR	-	Sm	-	-	-	-	-	-	-	352
Sn	117/120	Q	100	-	Sn	-	Sn	-	0.1 – 0.2	-	-	122
	117/120	HexCC-Q	10	-	-	-	Sn	-	0.1 – 0.2	-	-	122

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Sn	122/116	MC	150	-	-	-	Sn	-	-	0.0027	-	353
	122/116	MC	150	-	-	-	Sn	-	-	0.0027	-	353
	Sn	GC-Q	-	-	Sn	Sb	-	-	-	-	-	354
	117/118	Q	-	-	Sn	-	-	-	-	5.7	-	236
Sr	86/88	TOF	500	-	Sn	-	Sr	-	-	-	-	123
	87/86	DRC-Q	-	Sr	-	-	Sr	Lin.	-	-	-	196
	87/86	MC	-	Sr	-	-	-	-	-	-	-	210
	87/86	MC	До 500000	Sr	-	-	-	-	-	-	-	355
	87/86	MC	200	Sr	-	-	-	Exp.	-	-	-	211
	*A*1/*A*2	LA-MC	-	Sr	-	-	-	-	-	-	-	214
	*A*1/*A*2	DF-MC	-	Sr	-	-	Sr	-	-	-	-	50
	86/88	Q	-	-	Sr	-	-	-	-	-	-	236
Ti	δ(47/46)	DF-MC	-	-	-	-	Fe	-	-	-	-	356
	δ(48/46)	DF-MC	-	-	-	-	Fe	-	-	-	-	356
	δ(49/46)	DF-MC	-	-	-	-	Fe	-	-	-	-	356
	δ(50/46)	DF-MC	-	-	-	-	Fe	-	-	-	-	356
	*A*1/*A*2	MC	50	Ti	-	-	-	-	-	-	-	357
Tl	203/205	TOF	-	-	Tl	-	Tl	-	-	-	-	123
	*A*1/*A*2	MC	-	-	Tl	-	-	-	-	-	-	358
	Tl	Q	-	-	Tl	-	-	-	-	-	-	37

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Tl	203/205	Q	-	-	Tl	-	-	-	-	-	-	236
U	235/238	SF	-	-	-	-	U	-	-	-	-	195
	*A*1/*A*2	MC	-	-	-	-	U	-	-	-	-	208
W	184/186	HexCC-Q	-	-	-	-	-	-	0.46	-	-	122
Yb	171/172	MC	-	-	-	-	Er, Hf	Lin., Exp.	-	-	-	359
Zn	67/64	DF	50	Zn	-	-	-	-	-	-	-	59
	67/70	HR-MC	-	-	-	Ga	Zn	-	-	-	-	97
	68/70	HR-MC	-	-	-	Ga	Zn	-	-	-	-	97
	67/68	HR-MC	-	-	-	Ga	Zn	-	-	-	-	97
	66/64	MC	-	-	-	-	Cu	Pow., Exp.	-	-	-	93
	68/66	Q	20	-	Zn	-	Zn	-	-	-	-	64
	*A*1/*A*2	MC	-	-	-	Ga		Exp.	-	-	-	278
	*A*1/*A*2	MC	-	-	Zn	-	-	-	-	-	-	360
Zn	δ^{66}Zn	SF-MC	-	-	-	Cu	-	-	-	-	-	279
	66/68	Q	-	-	Zn	-	-	-	-	-	-	273
	67/68	Q	-	-	Zn	-	-	-	-	-	-	236
	Zn	ETV-Q	-	-	Zn	-	-	-	-	-	-	238
	Zn	ETV-Q	-	-	Zn	-	-	-	-	-	-	361
	*A*1/*A*2	HR	-	-	-	-	Zn	Exp.	-	-	-	362

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Zr	91/90	Q	-	Zr	-	-	-	-	-	-	-	27
	92/90	Q	-	Zr	-	-	-	-	-	-	-	27
	94/90	Q	-	Zr	-	-	-	-	-	-	-	27
	96/90	Q	-	Zr	-	-	-	-	-	-	-	27
	*A*1/*A*2	LA-MC	-	Zr	-	-		-	-	-	-	155

ОГЛАВЛЕНИЕ

Научное издание

Пупышев Александр Алексеевич
Сермягин Борис Анатольевич

ДИСКРИМИНАЦИЯ ИОНОВ ПО МАССЕ ПРИ ИЗОТОПНОМ АНАЛИЗЕ МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

Редактор Н.П. Кубыщенко
Компьютерная верстка авторская

Подписано в печать 27.01.2006			Формат 60x84 1/16
Бумага типографская	Офсетная печать		Усл. печ. л. 7.73
Уч.-изд. л. 7.7	Тираж 150	Заказ	Цена «С»

Редакционно-издательский отдел ГОУ ВПО УГТУ-УПИ
620002, Екатеринбург, Мира, 19
Ризография НИЧ ГОУ ВПО УГТУ-УПИ
620002, Екатеринбург, Мира 19